

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-208747

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

A61G 5/04

H01M 2/10

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-015029

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.01.1997

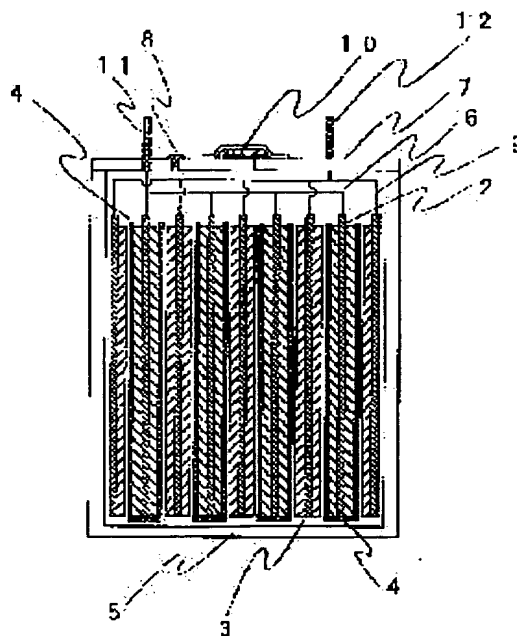
(72)Inventor : NISHIMURA KATSUNORI
GOTO AKIHIRO
ANDO HISASHI
MURANAKA TADASHI

(54) SECONDARY BATTERY AND BATTERY AND EQUIPMENT SYSTEM UTILIZING THE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode in which the amount of a conductive agent such as graphite and carbon black is reduced and increase battery capacity by increasing energy density by using inorganic system binder forming a chain or network structure by connecting inorganic atoms except carbon.

SOLUTION: This secondary battery has chain couplings or network structures containing at least one kind or element among B, N, Al, Si, P, S, Se. The chain couplings are a P-N coupling (polyphosphazene), an Si-Si coupling (polysilane), a B-N coupling (polyborazene) and a B-B coupling (polyborane), etc. In a rectangular lithium secondary battery, a positive electrode 2 and a negative electrode 3 are formed by applying a 95:5 mixture of LiCoO_2 of a positive active material and polyborane of binder and a 95:5 mixture of mass mixture of natural graphite powder, polysilane and polyborane, respectively, as organic solvent slurry on a collector and drying the mixture. The positive electrode 2 is inserted into a separator 4. Non-aqueous electrolyte made of ethylene carbonate, dimethyl carbonate and LiBF_4 is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-208747

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/62

Z

A 6 1 G 5/04

5 0 5

A 6 1 G 5/04

5 0 5

H 0 1 M 2/10

H 0 1 M 2/10

4/02

4/02

C

D

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-15029

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 後藤 明弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 安藤 寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

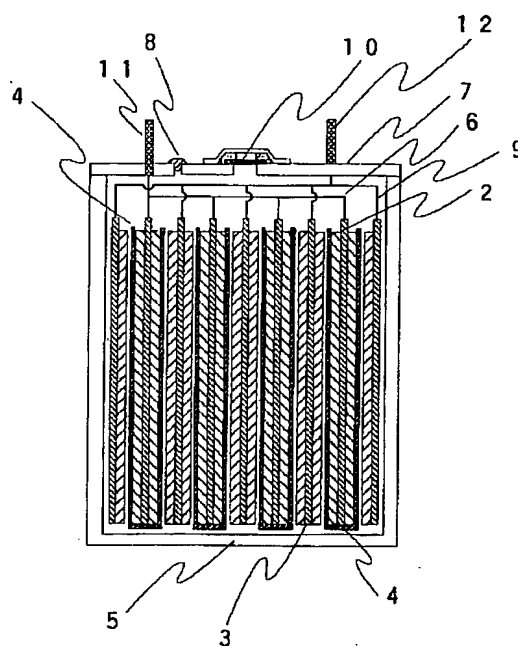
(54) 【発明の名称】 二次電池および二次電池を利用した組電池と機器システム

(57) 【要約】

【課題】二次電池および組電池のエネルギー密度を増加させ、長時間・大電力の使用に耐えうる二次電池を利用した電子機器、電気自動車を提供する。

【解決手段】無機系バインダを電極に使用した二次電池および複数の二次電池からなる組電池。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素以外の無機原子が連結した鎖状結合あるいは網目状結合を有する無機系バインダと電極活物質を含む正極または負極、および電解質を含有する非水電解液または固体電解質またはゲル状電解液からなることを特徴とする二次電池。

【請求項2】無機系バインダがB, N, Al, Si, P, S, Seのうち少なくとも1種類の元素を含有する鎖状結合あるいは網目状結合を有する請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】無機系バインダが、B-B, Si-Si, S-S, Se-Se, S-Se, B-C, B-N, B-P, B-Si, B-S, Al-N, Al-C, Si-N, Si-C, P=N, P-S, S=Nからなる無機系結合群のうち少なくとも1種類の無機系結合を有する請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】無機系バインダがポリボラン、ポリシラン、ポリカルゴゲン、ポリボラカルバン、ポリボラゼン、ポリボラホスフェン、ポリボロチエン、ポリアラザン、ポリアラカルバン、ポリシラザン、ポリシラカルバン、ポリホフファゼン、ポリホスファチアン、ポリチアジルの無機系高分子群より選択された少なくとも1種類の高分子または共重合体を含む請求項1, 2または3に記載の二次電池。

【請求項5】無機系バインダと電極活物質からなる電極層が0.2mm以上であることを特徴とする請求項1, 2, 3または4に記載の二次電池。

【請求項6】正極および負極が板状であり、上記正極と上記負極を積層したことを特徴とする請求項1, 2, 3, 4または5に記載の二次電池。

【請求項7】正極および負極が円柱状または中空の筒状のいずれか一方の形状にあり、円柱状電極を筒状電極に挿入した請求項1, 2, 3, 4または5に記載の円筒型二次電池。

【請求項8】正極活物質は、化学式が LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$, Mn , Al , Cu , Fe , Mg , B , Ga であり、 $x=0.01\sim0.3$) で表わされるNiサイト置換型ニッケル酸リチウム、 LiMn_2O_4 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , Li_2CuO_2 , LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、化学式が $\text{LiMn}_{2-x}\text{MxO}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Fe , Cr , Zn , Ta であり、 $x=0.01\sim0.1$) で表記されるスピネル型マンガン酸リチウム、化学式が $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、 $\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni , Cu , Zn) で表記されるリチウム-マンガン複合酸化物、Liの一部をアルカリ土類金属イオンで置換した LiMn_2O_4 、ジスルフィド化合物、 $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ からなる正極活物質群のうち少なくとも1種類の化合物を含む請求項1, 2, 3, 4, 5, 6または7に記載の二次電池。

【請求項9】負極活物質が、Al, Ag, Sn, Si, In, Ga, Mgより選ばれた金属あるいは合金、あるいは上記金属または上記合金とリチウムの合金からなる負極活物質群のうち少なくとも1種類の金属を含む請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7または8に記載の二次電池。

【請求項10】負極活物質が、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコックス、石油コックス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラックなどの炭素質材料、あるいは5員環または6員環の環式炭化水素または環式含酸素有機化合物を熱分解によって合成した非晶質炭素質材料、あるいはポリアセン、ポリバラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンからなる導電性高分子材料、あるいは SnO , GeO_2 , SnSiO_3 , $\text{SnSi}_{0.5}\text{O}_{1.5}$, $\text{SnSi}_{0.7}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.5}$,

$\text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.15}$ を含む14族または15族元素の酸化物、あるいはインジウム酸化物、あるいは亜鉛酸化物、あるいは Li_3FeN_2 、あるいは Fe_2Si_3 , FeSi , FeSi_2 , Mg_2Si を含むケイ化物からなる負極活物質群のうち少なくとも1種類の化合物を含む請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7または8に記載の二次電池。

【請求項11】電解質は、化学式が LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 、低級脂肪族カルボン酸リチウムからなる電解質群のうち少なくとも1種類のリチウム塩である請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9または10に記載の二次電池。

【請求項12】上記電解質が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサグリジノン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、クロルプロピレンカーボネートからなる非水電解液群のうち少なくとも1種類の非水電解液用溶媒に溶解した請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10または11に記載の二次電池。

【請求項13】固体電解質が、上記電解質をエチレンオキシド、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンの高分子群のうち少なくとも1種類の高分子に保持された請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10または11に記

載の二次電池。

【請求項14】ゲル状電解液が、エチレンオキシド、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンの高分子内に、上記電解質と上記非水電解液用溶媒を保持された請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12に記載の二次電池。

【請求項15】炭素以外の無機原子が連結した鎖状結合あるいは網目状結合を有する無機系バインダと電極活物質を含む正極または負極、および電解質を含有する非水電解液または固体電解質またはゲル状電解液からなる複数の二次電池を直列または並列に接続したことを特徴とする組電池。

【請求項16】請求項15に記載の組電池を搭載した電気自動車。

【請求項17】請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15に記載の電池を、パーソナルコンピュータ、大型電子計算機、ノート型パソコン、ペン入力パソコン、ノート型ワークプロ、携帯電話、カメラ、電気シェーバ、コードレス電話、ファックス、ビデオ、ビデオカメラ、電子手帳、電卓、通信機能付き電子手帳、携帯コピー機、液晶テレビ、電動工具、掃除機、ゲーム機器、玩具、医療介護用歩行補助機、医療介護用車椅子、医療介護用移動式ベッド、エスカレータ、エレベータ、フォークリフト、ゴルフカート、非常用電源、ロードコンディショナ、電力貯蔵システムに搭載した電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二次電池、特にリチウム二次電池とそれを搭載したシステムに関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池を代表とする非水電解液二次電池は、鉛蓄電池やニッケル・カドミニウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、近年ビデオカメラ、携帯用電話、ノート型パソコンなどのポータブル電気機器に利用されている。リチウム二次電池の負極に用いられている活物質は、リチウム金属、リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料などが挙げられ、他方正極活物質にはコバルト酸リチウムやスピネル型マンガン酸リチウムなどの遷移金属酸化物がある。これらの電池活物質は、有機系高分子バインダによって、集電体へ固定されている。主に用いられているバインダを列挙すると、テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系バインダ、エチレン・ブタジエンゴムなどのゴム系バインダがある（特開平4-249860号、特開平7-220720号公報）。これらのバインダは、實際上絶縁体である。このため、高抵抗な正極活物質に導電性を付与するために、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素質導電剤を添加して正極を製造している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年リチウム二次電池は、ポータブル電気機器の普及に伴い、ますます長時間の使用に耐えうるものが要求されており、さらに大きな電池容量をもった電池が望まれている。しかし、現状のリチウム二次電池では、有機系高分子バインダに十分な電気伝導性がないため、電池容量の増大に無関係な導電剤が必要になり、電池のエネルギー密度を増加させるための障害になっている。

【0004】さらに、角型リチウム二次電池は電子機器への収納が容易であることから、角型電池のニーズは大きい。多数の電極を積層するための製造上の課題が残されている。その課題を解決するために、電極合剤層の厚膜化による電極積層枚数の低減化技術が要求されている。しかし、有機系高分子バインダを用いて電極を厚膜化すると、電極合剤層を厚さの増加とともに、バインダ使用量も増加し、電極抵抗が増大する問題が生じる。この問題も、有機系高分子バインダの絶縁性に起因している。

【0005】発明者らは、有機系高分子バインダの欠点を解決すべく鋭意研究した結果、導電性の無機系バインダの発明に至った。本発明の目的は、黒鉛やカーボンブラックなどの導電剤の使用量を低減し、電極の製造を可能にする無機系バインダを利用した二次電池、およびそれを利用した組電池と機器システムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】ポリフッ化ビニリデンなどの有機系バインダを利用したリチウム二次電池用電極の比抵抗は大きく、その値は $1 \sim 100 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ の範囲にある。したがって、本発明の無機バインダの比抵抗は、 $100 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 以下であれば、有機バインダを使用した場合よりも低抵抗な電極を製造することができる。本発明者らは、B、N、Al、Si、P、S、Ti、Seを有する無機系高分子で、特にB-B、Si-Si、S-S、Se-Se、S-Se、B-C、B-N、B-P、B-Si、B-S、Al-N、Al-C、Si-N、Si-C、P=N、P-S、S=N結合を有する無機系高分子からなるバインダの電気抵抗が低く、それが二次電池用バインダとして機能しうることを発見した。以下では、本発明の詳細を述べる。無機系高分子とは、その分子に存在する主鎖骨格中に炭素以外の他の原子の共有結合で並んでいる巨大分子であると定義されている（高分子学会編、高分子新素材便覧、1988年刊行）。このような無機系原子の共有結合を形成できる元素は、B、N、Al、Si、P、S、Seなどがある。例えば、Si-O、P-Oの結合が網目状に連なった材料として、乾燥剤に用いられるシリカゲル、あるいはケイ酸塩、リン酸塩などのガラスがよく知られている。これらの結合は強固であるため、その構造は非常に安定である。しか

し、無機系高分子の主鎖に酸素元素が存在すると、酸素が非局在化電子をもたないため、無機系高分子の抵抗が増大する欠点を生じる。ポリフッ化ビニリデンなどの有機系バインダを利用したリチウム二次電池用電極の比抵抗は大きく、その値は $1 \sim 100 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ の範囲にある。したがって、本発明の無機系バインダの比抵抗は、 $100 \text{ k} \Omega \text{ cm}$ 以下であれば、有機系バインダを使用した場合よりも低抵抗な電極を製造することができる。

【0007】そこで発明者らは、無機系高分子の主鎖上で、非局在化電子を安定化させた共有結合を有する材料を電池用バインダに用いることを見出した。その一例として、 $P=N$ 結合が連結した材料では、 P 、 N 原子上の π 電子が安定化され、高分子の導電性が増大する。例えば $P-N$ 結合を有するポリオルガノホスファゼンがあり、 1 mScm^{-1} オーダーの低抵抗材料が存在する。導電性電子を有する $Si-Si$ 共有結合からなる低抵抗な無機高分子もある。例えばオルガノポリシランを挙げることができる。この材料は、光照射によって架橋する性質をもつ。これを利用して、電極活物質とオルガノポリシランを混合し、集電体に塗布するか、あるいは混合物を型へ注入し、乾燥後、電極へ光を照射することにより、電極内部に $Si-Si$ 共有結合を新たに形成させて電極強度を増大させることができる。ポリチアジルは $S=N$ 共有結合を有し、 π 電子共役構造による電子伝導性を示す。他に、 $B-B$ 結合を有するポリボラン、 $S-S$ や $S-Se$ 結合を有するポリカルコゲン、 $B-C$ 結合を有するポリボラカルバン、 $B-N$ 結合を有するポリボラゼン、 $B-P$ 結合を有するポリボラホスフェン、 $B-S$ 結合を有するポリボラホスフェン、 $Al-N$ 結合を有するポリアラザン、 $Al-C$ 結合を有するポリアラカルバン、 $Si-N$ 結合を有するポリシラザン、 $Si-C$ 結合を有するポリシラカルバン、 $P-S$ 結合を有するポリホスファチアン、 $P-S$ 結合を有するポリホスファチアンなどの無機系高分子を、二次電池用無機系バインダとして利用可能である。あるいは、無機系高分子の共重合体、電気伝導率を増大させるためにヨウ化物イオンや1価または2価の遷移金属イオンをドーパした無機系高分子も使用可能である。上記無機系高分子の無機原子の側鎖に結合したアルキル基またはフェニル基は、非水電解液に含まれる溶媒との親和性が高く、上記の無機高分子をそのまま用いることができないときがある。この場合、アルキル基またはフェニル基の水素をハロゲン化処理し親油性を低減させると、非水電解液への溶解を抑制することができる。例えば、ポリシランの水素原子をアルキル基に置換したペルアルキルシランがある。アルキル基の水素をハロゲンで置換したものは、電解液への溶解、有機溶媒による膨潤が抑制されて、バインダとしてさらに望ましい。

【0008】本発明の無機系バインダを利用した電極の製造には、2種類の方法がある。第一の方法は、無機系

バインダを有機溶媒に溶解させ、電極活物質と混合したスラリーを製造し、ドクターブレード法、ディッピング法などによって、スラリーを銅箔やアルミニウム箔上へ塗布することによって、電極を作製することができる。一軸法または二軸法で電極を捲回して、円筒型または角型電池を製造するとき、電極活物質の脱着を回避するために、電極厚さは 0.5 mm 以下が望ましい。他方、電極積層方式の角型電池を製造するとき、数 mm の厚さの電極を使用することが可能になる。このように従来用いられた有機系高分子と類似した製造プロセスで、有機高分子の低導電性の欠点を克服することができる。無機系高分子を溶解または分散させる溶媒の例として、キシレン、トルエンなどの芳香族有機溶媒等の無極性溶媒がある。溶解を容易にするためには、スラリーを加熱する方法をとることができる。あるいは、無機系バインダの重合度を小さくして、低分子量の無機系バインダを利用する方法を採用すればよい。低分子量の無機系バインダを用いる場合、分子量千から五万の高分子が望ましい。第二の電極作製方法として、電極活物質と本発明の無機系バインダを乾式で混合し、板状、円筒状などの任意の形状に加圧成型下後に、熱処理によってバインダを溶融させ、バインダと電極活物質を一体化させる手段がある。これによって、高強度の電極が得られる。電極面にアルミニウムまたは銅のメッシュを圧着することによって、電極からの集電ができる。

【0009】本発明で作製したシート状の正極と負極を、両電極の間にポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを挟んで捲回する。これを円筒型金属容器に収納し、正極または負極の一方を電池蓋底と電池缶底へ溶接した後、電池を封口する。角型リチウム二次電池の製法は2種類の方法がある。正極と負極を加圧成型、切断後に、両電極の間にポリプロピレンやポリエチレンからなるセパレータを挟んで、二軸捲回法によりそれらを楕円状に捲回する。あるいは、加圧成型した短冊形状のセパレータを介して積層し、電極群を製造する。これらの電極群を角型電池缶に収納し、電極端子を電池蓋や電池缶に溶接する。さらに電解液を電池内部へ注入した後、缶と蓋を溶接することにより、角型リチウム二次電池が完成する。固体電解質またはゲル状電解質を用いる際、シート状に加工した固体電解質またはゲル状電解質を正極と負極の間に挿入して電極群を組み立ててから、電極群を電池缶へ収納し、電極端子を電池蓋や電池缶に溶接して、電池を完成させる。

【0010】リチウム二次電池に使用可能な正極活物質は、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)などの層状化合物、あるいはマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2)、銅-リチウム酸化物(Li_2CuO_2)、あるいは LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物、あるいは化学式

$\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Ga}$ であり、 $x=0.01\sim 0.3$) で表わされる Ni サイト置換型ニッケル酸リチウム、あるいは化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{MxO}_2$ (ただし、 $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ta}$ であり、 $x=0.01\sim 0.1$) または化学式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ただし、 $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) で表わされるマンガン複合酸リチウムまたは化学式 Li の一部をアルカリ土類金属イオンで置換した LiMn_2O_4 、ジスルフィド化合物、あるいは $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ などが挙げられる。

【0011】他方、負極活物質にはリチウムと合金化可能な金属、例えば $\text{Al}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Mg}$ 、あるいはこれらの合金などがある。これらの金属または合金はリチウムと合金化した材料を利用することも可能である。さらに、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、気相成長法炭素繊維、ピッチ系炭素質材料、ニードルコークス、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、カーボンブラックなどの炭素質材料、あるいは5員環または6員環の環式炭化水素または環式含酸素有機化合物を熱分解によって合成した非晶質炭素材料、あるいはポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリアセチレンからなる導電性高分子材料、あるいは $\text{SnO}, \text{GeO}_2, \text{SnSiO}_3, \text{SnSi}_{0.5}\text{O}_{1.5}, \text{SnSi}_{0.7}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.5}, \text{SnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.15}$ などを含む14族または15族元素の酸化物、あるいはインジウム酸化物、あるいは亜鉛酸化物、あるいは Li_3FeN_2 、あるいは $\text{Fe}_2\text{Si}_3, \text{FeSi}, \text{FeSi}_2, \text{Mg}_2\text{Si}$ などのケイ化物、あるいは $\text{Ag}, \text{Sn}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Au}$ と炭素とを複合化した材料なども負極活物質に使用できる。また、本発明は上記の電池活物質以外にも適用可能であり、負極にリチウム金属シートを用いてもよい。

【0012】リチウム二次電池の使用可能な電解質は、その化学式が $\text{LiPF}_6, \text{LiBF}_4, \text{LiClO}_4, \text{LiCF}_3\text{SO}_3, \text{LiCF}_3\text{CO}_2, \text{LiAsF}_6, \text{LiSbF}_6$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムで表記される電解質またはそれらの混合物を用いることができる。

【0013】リチウム二次電池の非水電解液は、上記のリチウム塩を非水電解液用溶媒へ溶解させた溶液が使用される。非水電解液用溶媒の例として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジエトキシ

エタンのうち1種類以上の溶媒からなる有機溶媒、または有機溶媒分子内の水素の一部をハロゲンへ置換した誘導体、または有機溶媒分子内の水素の一部をアルキル基、アルケン基、アルキン基、芳香族基へ置換した誘導体が挙げられる。また、これらの混合物も使用することができる。

【0014】固体電解質を用いる場合は、上で述べたリチウム塩をエチレンオキシド、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンの高分子に保持させて使用する。

【0015】ゲル状電解液を用いる場合は、エチレンオキシド、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、メタクリル酸メチル、ヘキサフルオロプロピレンの高分子内に、上で列記した非水電解液を保持させて使用する。

【0016】本発明の無機系バインダは、導電剤の使用量を低減できるので、電極一枚当りに保持される電極活物質量を増大させることができ、その結果電池の容量密度が増加する。さらに、無機系バインダに導電性があるため、電極全体で活物質が様に利用されやすくなり、電極の厚膜化が可能になる。このことは、非発電要素である集電体が電池に占める割合を減少させ電池容量を増大させるだけでなく、電極積層枚数を減少させて積層式角型電池の製造工程を飛躍的に簡易化させる効果がある。また、正極、負極のいずれか一方を円柱状に加工し、他方を中空の円筒形状に加工した電極を製造し、円柱状電極の側面部をセパレータで被覆した後に、円筒状電極の中空部に円柱状電極を挿入することにより、1組の正極、負極で構成された二次電池を製造することが可能である。この電池は、集電体やセパレータなどの非発電要素を大幅に削減できるので電池容量を増大し、製造工程を簡略化できる。本発明の無機系バインダを利用した二次電池を用いると、高エネルギー密度の組電池を製造できる。本発明の組電池をパーソナルコンピュータ、大型電子計算機、ノート型パソコン、ペン入力パソコン、ノート型ワープロ、携帯電話、カメラ、電気シェーバ、コードレス電話、ファックス、ビデオ、ビデオカメラ、電子手帳、電卓、通信機能付き電子手帳、携帯コピー機、液晶テレビ、電動工具、掃除機、バーチャルリアリティ等の機能を有するゲーム機器、玩具、電動式自転車、医療介護用歩行補助機、医療介護用車椅子、医療介護用移動式ベッド、エスカレータ、エレベータ、フォークリフト、ゴルフカート、非常用電源、ロードコンディショナ、電力貯蔵システムなどの製品に搭載することにより、使用時間の長いシステムあるいは消費電力の大きなシステムを提供できる。

【0017】本発明の無機バインダを用いることにより、電池に充填される電極活物質を増加させることができ、二次電池の容量を増加させることができる。また、電極を厚くすることが可能なので、電池の高容量化と電池組み立て工程の簡易化が可能になる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下では、本発明の内容を実施例に基づいて詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施例によって何ら限定されることはなく、本発明の主旨を変更しない範囲で適宜変更可能であることを付記する。

【0019】（実施例1）本発明の円筒型リチウム二次電池の実施例を述べる。正極は以下で述べる方法で作製した。正極活物質としての LiCoO_2 粉末と、バイン

ダとして表1に示した9種類の無機系高分子とを重量比95：5で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して正極スラリを調製した。使用した無機系高分子の分子量は五千から五万の範囲とした。ドクターブレード法によって、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔表面に正極スラリを塗布した。この正極を 180°C で2時間乾燥して正極を作製した。

【0020】

【表1】

表 1

<p>ポリボラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{—B—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ <p>1 a</p>	<p>ポリシラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 b</p>	<p>ポリボラゼン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—B—N—} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_n$ <p>1 c</p>
<p>ポリボラホスフェン</p> $\left[\begin{array}{ccc} & \text{H}_2 & \\ & \text{B} & \\ & & \\ \text{—P—} & & \text{—P—} \\ & & \\ \text{H}_2\text{B} & & \text{BH}_2 \\ & \text{CH}_3 & \end{array} \right]_n$ <p>1 d</p>	<p>ポリボラシラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—B—S—} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 e</p>	<p>ポリアラザン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{—Al—NH—} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_n$ <p>1 f</p>
<p>ポリシラカルバン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 g</p>	<p>ポリシラザン</p> $\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{—Si—} & \text{—Si—} & \text{NH—} \\ & & \\ \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 h</p>	<p>ポリホスファゼン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—N=P—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 j</p>

【0021】負極は以下の手順で作製した。平均粒径 $5\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末と、無機バインダ1bと1eの等重量混合物1beを、重量比95：5で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して負極スラリを調製した。ドクターブレード法によって、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔表面に負極スラリを塗布した。この負極を 180°C で2時間乾燥して正極を作製した。

【0022】本発明に使用した電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に、1モル／リットル相当の LiPF_6 を溶かした非水電解液を調製した。

【0023】正極、負極、および非水電解液を使用して、図1に示した高さ65mm、直径18mmの円筒型電池

を組み立てた。正極2と負極3は、上で調製した非水電解液を含浸させたポリエチレン製の微多孔フィルム4を介して渦巻き状に巻き取られた状態で電池缶5に収納されている。正極2は正極リード6と連結され、電池蓋7へ電気的に接続している。また、負極3は負極リード9と連結され、負極リード8は電池缶5の底面に溶接されている。電池缶5の上方のくびれ部分に、ポリプロピレン製パッキン9と電池蓋7を被せて金型でかしめて、電池を密閉した。電池内圧を開放するために、電池蓋7の内部にAl箔製の破裂弁10を取り付けた。このような構成で、電気化学的エネルギーは電池蓋7と電池缶5より取り出し、また再充電可能になっている。無機系バインダ1a、1b、1c、1d、1e、1f、1g、1h、

1jを用いた円筒型電池を、それぞれA1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, J1と区別した。

【0024】(実施例2) 本発明の無機系高分子を混合したバインダを利用した円筒型リチウム二次電池の実施例を述べる。本実施例では、無機系高分子1aと1b, 1bと1e, 1aと1h, 1eと1hの等重量混合物1ab, 1be, 1ah, 1ehをバインダに使用した。正極は、実施例1と同様に LiCoO_2 粉末と、無機系バインダ1ab, 1be, 1ah, 1ehをそれぞれ、重量比95:5で混合し、実施例1と同じ方法で作製した。負極と電解液は、実施例1と同一仕様のもを用いた。無機系バインダの異なる4種類の正極と負極および非水電解液を使用して、図1に示した高さ65mm, 直径18mmの円筒型電池を組み立てた。正極に無機系バインダ1ab, 1be, 1ah, 1ehを用いた円筒型電池を、それぞれAB2, BE2, AH2, EH2と区別した。

【0025】(比較例1) 実施例1と同じ LiCoO_2 粉末、導電剤として天然黒鉛粉末、およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを、重量比85:10:5で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して正極スラリを調製した。ポリフッ化ビニリデンは絶縁性であるため、正極に導電性を付与するために良導電体の天然黒鉛を使用する必要がある、実施例1と比べて電極中の LiCoO_2 重量組成が小さく

なった。このスラリを用い正極を作製した。負極の作製の場合も、実施例1と同じ天然黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンを、重量比90:10で混合し、さらに1-メチル-2-ピロリドンを添加して、十分に混練して負極スラリを調製した。このスラリを用い負極を作製した。本発明に使用した電解液は、実施例1と同一仕様である。ポリフッ化ビニリデンをバインダに使用した正極と負極、および非水電解液を用いて、実施例1と同一形状の円筒型電池1を組み立てた。比較例1で作製した電池を識別記号X1とする。

【0026】以上のようにして作製された14種類の電池A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, J1, AB2, BE2, AH2, EH2, X1について、温度25℃, 充電電圧4.2V, 充電電流0.5A、充電時間5時間の条件で定電流-定電圧充電を実施した後、放電電流0.2Aの条件で、電圧が2.8Vまで低下するまで電池を放電させた。同様に、充電と放電のサイクルを繰り返して、電池の寿命試験を実施した。表2に、10サイクル目と100サイクル目における各電池の放電容量、ならびに容量保持率 $[(100\text{サイクル目の放電容量}) / (10\text{サイクル目の放電容量}) \times 100]$ を表示した。

【0027】

【表2】

表 2

電池	10サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 容量保持率 (%)
A1	1400	1370	98
B1	1400	1375	98
C1	1400	1345	96
D1	1400	1360	97
E1	1400	1370	98
F1	1400	1355	97
G1	1350	1300	96
H1	1400	1370	98
J1	1400	1340	96
AB2	1400	1380	99
BE2	1400	1380	99
AH2	1400	1375	98
EH2	1400	1370	98
X1	1300	1260	97

【0028】表2から明らかなように、10サイクル目において、本発明の無機系バインダを用いた電池A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, J1, A

B2, BE2, AH2, EH2は、ポリフッ化ビニリデンを用いた電池X1に比べて、放電容量が大きくなった。各電池の放電容量は、それぞれの電池に充填された

LiCoO₂ および天然黒鉛の重量比と一致したことから、無機バインダを用いることによって、電池に充填可能な電極活物質を増加させ、その結果電池容量が増大したことがわかった。100サイクル時の各電池の放電容量と容量保持率を比較すると、本発明の無機バインダを使用しても電極活物質が劣化することがなく、特に2種類の無機系バインダを使用した電池AB2、BE2、AH2、EH2が優れた容量維持率を示した。以上の結果から、本発明の無機系バインダを利用することによって、電池容量の増大が可能になった。

【0029】(実施例3) 本発明の角型リチウム二次電池に関する実施例を説明する。正極活物質としてのLiCoO₂ 粉末と、バインダとして13種類の無機系高分子1a、1b、1c、1d、1e、1f、1g、1h、1j、1ab、1be、1ah、1ehを、重量比95:5で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して正極スラリを調製した。ドクターブレード法によって、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に正極スラリを塗布した。この正極を180℃で2時間乾燥後、正極活物質塗布面を、高さ40mm、幅30mmに切断して正極を作製した。電極厚さは0.6mm、電極枚数は12枚とした。

【0030】負極は以下の手順で作製した。平均粒径5μmの天然黒鉛粉末と実施例1で使用した無機系バインダ1beを重量比95:5で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して負極スラリを調製した。ドクターブレード法によって、厚さ20μmの銅箔からなる負極集電体の表面に負極スラリを塗布した。この負極を180℃で2時間乾燥後、負極活物質塗布面を、高さ40mm、幅30mmに切断して負極を作製した。電極厚さは0.5mm、電極枚数は13枚とした。本発明に使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に、1モル/リットル相当のLiBF₄を溶かした非水電解液を調製した。

【0031】上で作製した13種類の正極と負極および非水電解液を組み合わせて、高さ45mm、幅32mm、奥行き15mmの角型電池を作製した。図2は作製した角型リチウム二次電池の断面図である。電極積層時に負極との接触を回避するために、封筒状に加工したポリエチレン製セパレータ4に正極2を挿入した。これと負極3を交互に積層した電極群を電池缶5に挿入した。正極2は正極リード6と連結され、電池蓋7の底面から正極外部端子11へ接続した。また、負極3は負極リード9と連結され、電池蓋7の底面から負極外部端子12へ接続した。

た。電池蓋と電池缶を溶接した後、非水電解液を電池蓋7の注液口8より真空注液し、注液口8を密閉した。電池内圧を開放するために、電池蓋7にA1箔製の破裂弁10を取り付けた。このような構成で、電気化学的エネルギーは正極外部端子11と負極外部端子12より取り出し、また再充電可能になっている。実施例3で作製した電池を識別記号A3、B3、C3、D3、E3、F3、G3、H3、J3、AB3、BE3、AH3、EH3とする。

【0032】(比較例2) 比較例1と同じLiCoO₂ 粉末、導電剤として天然黒鉛粉末、およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを、重量比85:10:5で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを添加して、十分に混練して正極スラリを調製した。このスラリを用い、実施例1と同じ方法で正極を作製した。負極の作製の場合も、実施例1と同じ天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比90:10で混合し、さらに1-メチル-2-ピロリドンを添加して、十分に混練して負極スラリを調製した。このスラリを用い、実施例1と同じ方法で負極を作製した。正極の厚さは0.6mm、電極枚数は12枚とした。負極の厚さは0.5mm、電極枚数は13枚とした。本発明に使用した電解液は、実施例1と同一仕様である。ポリフッ化ビニリデンをバインダに使用した正極と負極、および非水電解液を用いて、実施例3と同一形状の角型電池を組み立てた。比較例2で作製した電池を識別記号X2とする。

【0033】また電池X2の電極組成を変えずに、電極の厚さを1/3に変更した電池X3も作製した。正極の厚さと枚数はそれぞれ0.2mm、36枚とした。負極の厚さと枚数はそれぞれ0.17mm、37枚とした。

【0034】以上のようにして作製された14種類の電池A3、B3、C3、D3、E3、F3、G3、H3、J3、AB3、BE3、AH3、EH3、X2、X3について、温度25℃、充電電圧4.2V、充電電流0.5A、充電時間6時間の条件で定電流一定電圧充電を実施した後、放電電流0.5Aの条件で、電圧が2.8Vまで低下するまで電池を放電させた。同様に、充電と放電のサイクルを繰り返し、電池の寿命試験を実施した。表3に、10サイクル目と100サイクル目における各電池の放電容量、ならびに容量保持率〔(100サイクル目の放電容量)/(10サイクル目の放電容量)×100〕を表示した。

【0035】

【表3】

表 3

電池	10サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 放電容量 (Ah)	容量 保持率 (%)
A 3	1800	1765	98
B 3	1800	1745	97
C 3	1800	1760	98
D 3	1800	1770	98
E 3	1800	1765	98
F 3	1800	1740	97
G 3	1750	1680	96
H 3	1800	1770	98
J 3	1800	1770	96
AB 3	1800	1745	97
BE 3	1800	1770	98
AH 3	1800	1765	98
EH 3	1800	1765	97
X 2	1600	1320	83
X 3	1780	1745	98

【0036】表3から明らかなように、10サイクル時において、本発明の無機系バインダを用いた電池A3、B3、C3、D3、E3、F3、G3、H3、J3、AB3、BE3、AH3、EH3は、ポリフッ化ビニリデンを用いた電池X2よりも高い放電容量を有し、特に100サイクル経過後でその差が顕著になった。また電池X3では、本発明の13種類の電池とほぼ同じ放電容量が得られた。しかし、X3の電極枚数は本発明の電池と比較して3倍となり、電極を積層するために約3倍の時間を要し、製造時間が長くなる欠点が認められた。本発明の無機系バインダを用いることによって、電極枚数を減少させて製造時間を短縮させると同時に、電池容量も増大することがわかった。100サイクル時の各電池の容量保持率を比較すると、本発明の無機系バインダを使用しても電極活物質が劣化することがなく、特に2種類の無機系バインダを使用した電池AB2、BE2、AH2、EH2が優れた容量維持率を示した。

【0037】(実施例4) 本発明の一例として、一組の正極と負極からなる円筒型リチウム二次電池を図3に示した。正極は以下で述べる方法で作製した。正極活物質としての LiCoO_2 粉末と無機系バインダ1beを、重量比90:10で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して正極スラリーを調製した。このスラリーを100℃で3時間、大気中で乾燥後、カッターミキサで粉砕し、微細な粉末を作製した。金型を用いてこの正極合剤粉末を加圧成型し、外側の直径5.5mm、高さ38mmの円柱形の正極を作製した。正極の中心には、集電体

として幅3.5mm、長さ45mm、厚さ0.3mmのアルミニウム板を埋め込み、一方の端部を正極より露出させて正極リード6として利用した。これを180℃で加熱処理した電極を正極2に使用した。正極外側面にポリエチレン製セパレータ4を巻き付け、その外側よりスポット状にセパレータを溶着して固定した。

【0038】負極は以下の手順で作製した。平均粒径5 μm の天然黒鉛粉末と無機系バインダ1beを、重量比90:10で混合し、有機溶媒としてキシレンを添加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを100℃で3時間、大気中で乾燥後、カッターミキサで粉砕し、微細な粉末を作製した。金型を用いてこの負極合剤粉末を加圧成型し、外側の直径9mm、肉厚1.7mm、高さ38mmのチューブ形の負極3を作製した。これを180℃で加熱処理した電極を負極3に使用した。負極3の外側面には、負極集電体13として銅製メッシュを巻き付けた。

【0039】上で作製した負極3を電池缶5へ挿入後、負極集電体13を電池缶5の底面に溶接し、その溶接部と正極2を絶縁するために負極3の中空部に円盤状ポリプロピレン製絶縁板14を置いた。セパレータを巻つけた正極2を負極3の中空部分に挿入した。正極リード6は、電池蓋5の底面に接続した。次に実施例1で使用した同一組成の非水電解液を電池へ注入し、電極群へ含浸させた後に、電池缶5と電池蓋7をかきめて、電池を密閉した。実施例3で作製した電池を識別記号BE4とする。

【0040】(比較例3)実施例4と同じ LiCoO_2 粉末、導電剤として天然黒鉛粉末、およびバインダとしてポリフッ化ビニリデンを、重量比85:10:5で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して正極スラリを調製した。このスラリを用い、実施例4と同じ方法で円柱状正極を作製した。負極の作製の場合も、実施例1と同じ天然黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンを、重量比90:10で混合し、さらに1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリを調製した。このスラリを用い、実施例4と同じ方法で中空円筒状負極を作製した。本発明に使用した電解液は、実施例4と同一仕様である。ポリフッ化ビニリデンをバインダに使用した正極と負極、および非水電解液を用いて、実施例4と同一形状の円筒型電池を組み立てた。比較例3で作製した電池を識別記号X4とする。

【0041】実施例4と比較例3で作製された2種類の電池BE4、X4について、温度25℃、充電電圧4.2V、充電電流0.05A、充電時間6時間の条件で定電流一定電圧充電を実施した後、放電電流0.02Aの条件で、電圧が2.8Vまで低下するまで電池を放電させた。同様に、充電と放電のサイクルを繰り返し、電池の寿命試験を実施した。10サイクル時で、本発明の無機系バインダを用いた電池BE4とポリフッ化ビニリデンを用いた電池X3の1サイクル目の放電容量はそれぞれ270Ah、20Ahであり、100サイクル目では265Ah、5Ahに低下した。容量保持率を比較すると、本発明の電池では98%、比較例3の電池では25%となった。本発明の無機系バインダを用いると、電極厚さを大きくしても、無機系バインダを添加した正極、負極ともに電気抵抗が低いため、電極全体の活物質を充放電させることができ、その結果電池が高容量化されることがわかった。他方、絶縁性のポリフッ化ビニリデンをバインダに使用した電池X3の放電容量は、電池BE3の1/10以下であり、100サイクル時での比較でも電池BE3の放電容量の1/50となった。以上の結果から、本発明の無機系バインダを利用することによって、電極の厚膜化が可能になり、電池の高容量化と長寿命化が可能になった。

【0042】(実施例5)実施例3で製造した電池BE3と同一仕様の電池を、それぞれ8個ずつ作製した。同一仕様の電池8個を、4直列-2並列に接続して図4に示した電池パック15を組み立てた。電池パックの外寸法は、高さ34mm、幅140mm、奥行き58mmである。制御パネル17は各単電池16の充放電電流を制御し、正極外部端子18、負極外部端子19、コモン端子20を用いて、機器または充電器へ接続する。本発明の8個の電池BE3を用いた電池パック15は、平均放電14.4V、容量3.6Ah、放電エネルギー52Wh、エネルギー密度188Wh/lであった。

【0043】比較例2で製造した電池X3と同一仕様の電池を、それぞれ8個ずつ作製した。同一仕様の電池8個を、4直列-2並列に接続して図4に示した電池パックを組み立てた。ポリフッ化ビニリデンをバインダに用いた電池X3から構成された電池パックは、平均放電14.4V、容量3.2Ah、放電エネルギー46Wh、エネルギー密度167Wh/lであった。本発明の二次電池を利用することにより、組電池のエネルギー密度も増加した。

【0044】図5は、本発明の組電池パックをノート型パソコンへ搭載した一例である。

【0045】21はキーボード部、22は液晶表示部である。本発明の無機バインダを使用することによって、リチウム二次電池から構成される電池パックのエネルギー密度を増加させることができ、比較例2の従来方式の電池を用いた場合と比較して、電子機器の使用可能時間を約10%延長できる。

【0046】(実施例6)本発明の大型リチウム二次電池の実施例を説明する。正極は以下で述べる方法で作製した。正極活物質としての LiCoO_2 粉末と、バインダとして13種類の無機系高分子1beを、重量比95:5で混合し、有機溶媒としてキシレンを追加して、十分に混練して正極スラリを調製した。ドクターブレード法によって、厚さ20 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に正極スラリを塗布した。この正極を180℃で2時間乾燥後、正極活物質塗布面を、高さ100mm、幅150mmに切断して正極を作製した。電極厚さは0.6mmとした。

【0047】負極は以下の手順で作製した。平均粒径5 μm の天然黒鉛粉末と、実施例1で使用した無機系バインダ1beを重量比95:5で混合し、有機溶媒としてキシレンを追加して、十分に混練して負極スラリを調製した。ドクターブレード法によって、厚さ20 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に負極スラリを塗布した。この負極を180℃で2時間乾燥後、負極活物質塗布面を、高さ100mm、幅150mmに切断して負極を作製した。電極厚さは0.5mmとした。

【0048】本発明に使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に、1モル/リットル相当の LiBF_4 を溶かした非水電解液を調製した。

【0049】上で作製した正極と負極および非水電解液を組み合わせ、高さ116mm、幅160mm、奥行き45mmの角型リチウム二次電池8個を作製した。電池の総容量は56Ah、平均作動電圧3.6V、放電エネルギー200Whである。電池内部構造は図2に示した通りである。電極積層時に負極との接触を回避するために、封筒状に加工したポリエチレン製セパレータ4に正極2を挿入した。これと負極3を交互に積層した電極群を電池缶5に挿入した。正極2は正極リード6と連結され、電

電池蓋6の底面から正極外部端子11へ電氣的に接続した。また、負極2は負極リード9と連結され、負極リード8は電池蓋6の底面から負極外部端子12へ電氣的に接続した。電池蓋7と電池缶5を溶接した後、非水電解液を電池蓋7の注液口8より真空注液し、注液口8を密封した。電池内圧を開放するために、電池蓋7の内部にA1箔製の破裂弁10を取り付けた。このような構成で、電気化学的エネルギーは正極外部端子11と負極外部端子12より取り出し、また再充電可能になっている。実施例6で作製した電池を識別記号BE6とする。

【0050】実施例6で製造した8個の電池BE6を直列接続した1.6kWh組電池を製造し、その組電池20個からなる組電池モジュール23を電気自動車24へ搭載した。図6に電気自動車の構成を示した。電気自動車の前面には、通常走行時に外気がボンネットから車体へ流れ込むように、通風口25を設けた。電気自動車のボンネット内部に組電池モジュール23を設置した。使用者が制御装置26を操作することにより、変換機27を作動させて組電池モジュール25からの出力を増減できる。変換機27から供給される電力を利用して、モーター28と車輪29を駆動させて電気自動車を走行させた。

【0051】(比較例4)比較のために、比較例2の電池材料を用いて、図6と同一寸法の角型リチウム二次電池X6を作製した。この電池の容量は180Whとなった。8個の電池X6を8直列接続した組電池からなる組電池モジュール23を電気自動車に搭載した。

【0052】実施例6と比較例4の電気自動車を走行させたところ、実施例6の電気自動車の一充電最大走行距離が、比較例4と比べて約10%増大した。

【0053】(実施例7)図7は、実施例6で製造した組電池または2〜5個の組電池のモジュールからなる電源30を搭載した医療介護用車椅子31の一例である。医療介護用車椅子31には、使用者が乗車した状態でコントローラー32を操作して、背もたれシート33および足掛けシート34に備えた駆動部を作動させて角度を調節できる。この機能を利用して、使用者が乗り降りするときは足掛けシート34を下へ倒しておき、使用者が休む場合には背もたれシート33および足掛けシート34を水平にする。また、医療介護用車椅子31には移動

用の車輪29があるので、コントローラー32を操作して使用者が目的位置まで移動することも可能である。本実施例の医療介護用車椅子31は、比較例4のリチウム二次電池を使用した場合と比較して、同じ使用条件で一充電の使用可能時間が約10%長くなった。

【0054】

【発明の効果】本発明の組電池システムは、実施例5、6および7のノート型パソコン、電気自動車、医療介護用車椅子のみでなく、省電力型の電子機器、例えばパーソナルコンピュータ、大型電子計算機、ノート型パソコン、ペン入力パソコン、ノート型ワープロ、携帯コピー機、液晶テレビ、あるいは大電力・大容量の電源を必要とする機器システム、例えば大型電子計算機、電動工具、掃除機、バーチャルリアリティの機能などを持ったゲーム機器、玩具電動式自転車、医療介護用歩行補助機、医療介護用移動式ベッド、エスカレータ、エレベータ、フォークリフト、ゴルフカート、非常用電源、ロードコンディショナ、電力貯蔵システムなどの製品に搭載することが可能で、本明細書で述べた実施例と同様な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型リチウム二次電池の内部の説明図。

【図2】本発明の角型リチウム二次電池の内部の説明図。

【図3】本発明の円筒型リチウム二次電池の内部の説明図。

【図4】本発明の角型リチウム二次電池からなる組電池の内部の説明図。

【図5】本発明の組電池を搭載したノート型パソコンの一例の説明図。

【図6】本発明の組電池を搭載した電気自動車の一例の説明図。

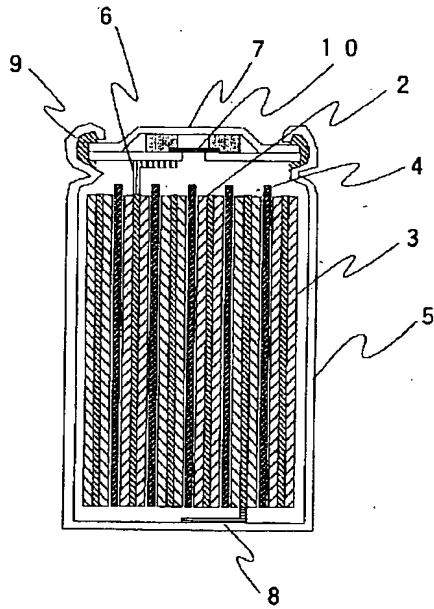
【図7】本発明の組電池を搭載した医療介護用車椅子の一例の説明図。

【符号の説明】

2…正極、3…負極、4…セパレータ、5…電池缶、6…正極リード、7…電池蓋、8…負極リード、9…パッキング、10…破裂弁、11…正極外部端子、12…負極外部端子。

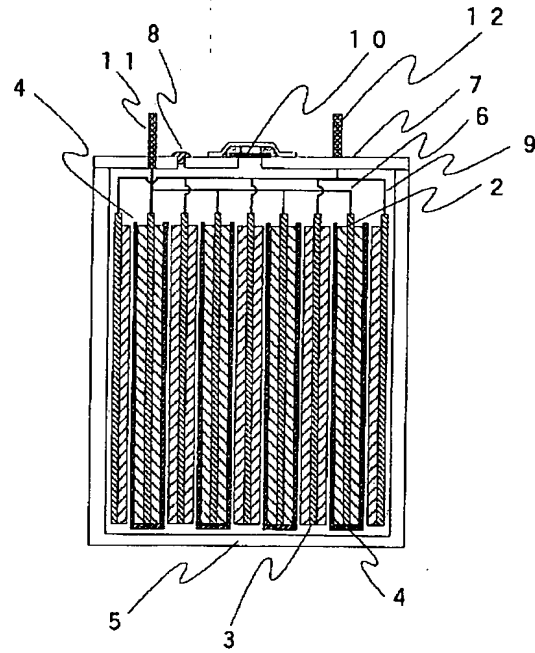
【図1】

図 1



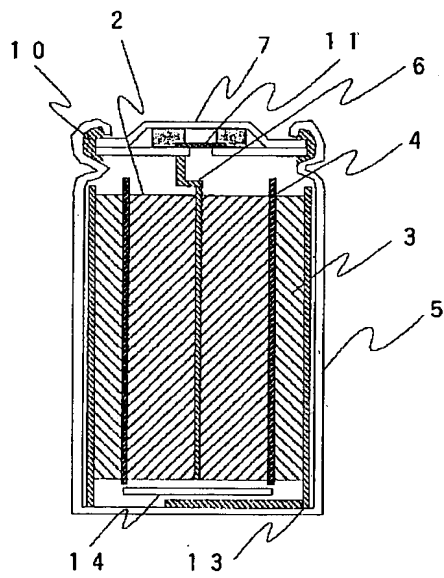
【図2】

図 2



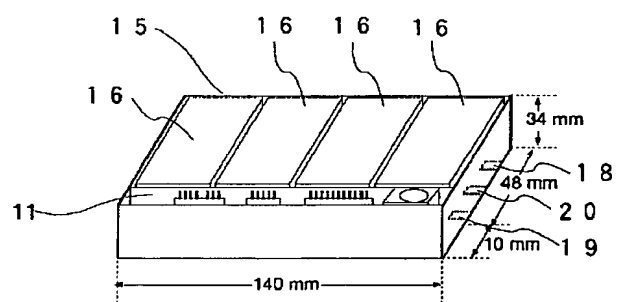
【図3】

図 3



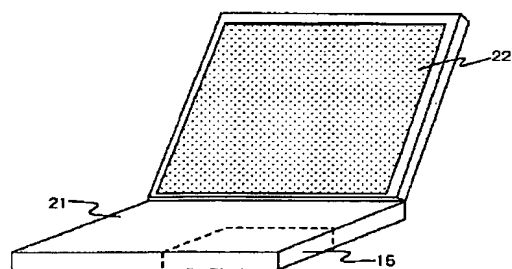
【図4】

図 4

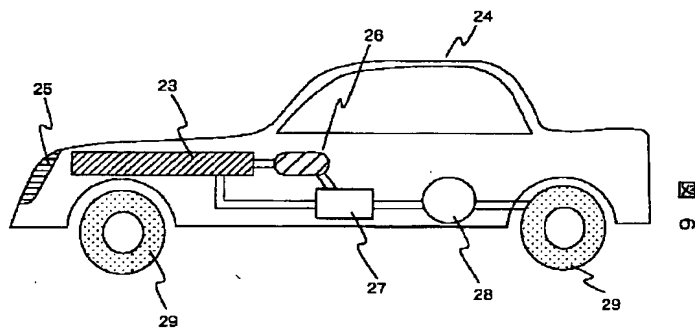


【図5】

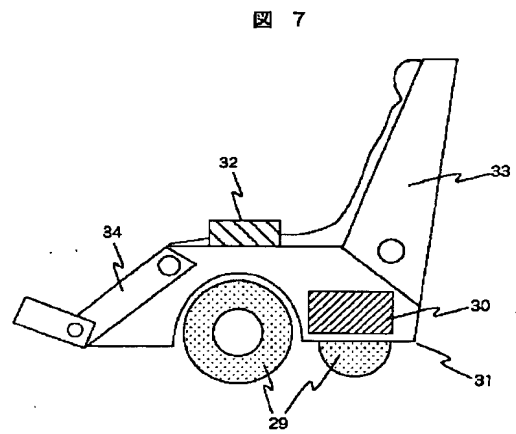
図 5



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

Z

B

(72)発明者 村中 廉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The rechargeable battery characterized by consisting of the nonaqueous electrolyte, the solid electrolyte, or the gel electrolytic solution containing the positive electrode containing the inorganic system binder which has the chain combination or mesh-like association which inorganic atoms other than carbon connected, and an electrode active material or a negative electrode, and an electrolyte.

[Claim 2] The rechargeable battery according to claim 1 which has the chain combination or mesh-like association whose inorganic system binder contains at least one kind of element among B, N, aluminum, Si, P, S, and Se.

[Claim 3] The rechargeable battery according to claim 1 or 2 which has at least one kind of inorganic system association among the inorganic system joint groups which an inorganic system binder becomes from B-B, Si-Si, S-S, Se-Se, S-Se, B-C, B-N, B-P, B-Si, B-S, aluminum-N, aluminum-C, Si-N, Si-C, P=N, P-S, and S=N.

[Claim 4] an inorganic system binder -- Pori Bolan, polysilane, poly cull GOGEN, and poly -- a bora -- a cull van, poly BORAZEN, and poly -- a bora -- the rechargeable battery containing at least one kind of macromolecule or the copolymer chosen from HOSUFEN, a PORIBORO chain, the poly alazan, PORIARA Calvin, polysilazane, Pori Syros Calvin, poly HOFUFAZEN, poly phosphACHIAN, and the inorganic system macromolecule group of polythiazyl according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 5] The electrode layer which consists of an inorganic system binder and an electrode active material is 0.2mm. Rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by being above.

[Claim 6] The rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 which a positive electrode and a negative electrode are tabular, and is characterized by carrying out the laminating of the above-mentioned positive electrode and the above-mentioned negative electrode.

[Claim 7] The cylindrical rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 with which a positive electrode and a negative electrode are in one of cylindrical or tubed configurations in the air, and inserted the cylindrical electrode in the tubed electrode.

[Claim 8] A chemical formula positive active material LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ (However, they are $\text{M}=\text{Co}$, and Mn , aluminum, Cu , Fe , Mg , B and Ga .) nickel site permutation mold nickel acid lithium expressed with $x=0.01-0.3$, and $\text{LiMn}_2 \text{---} \text{O}_4$, LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , and LiMnO_2 and $\text{Li}_2 \text{---} \text{CuO}_2$ and $\text{LiV}_3 \text{---} \text{O}_8$ and $\text{LiFe}_3 \text{---} \text{O}_4$ and $\text{V} \text{---} \text{O}_5$, $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, and a chemical formula $\text{LiMn}_2 \text{---} \text{MxO}_2$ (--- however, the spinel mold manganic acid lithium which are $\text{M}=\text{Co}$, and nickel, Fe , Cr , Zn and Ta , and is written by $x=0.01-0.1$) --- A chemical formula is $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (however). $\text{M}=\text{Fe}$, the lithium-

manganese multiple oxide written by Co, nickel, Cu, and Zn, LiMn_2O_4 which permuted a part of Li with alkaline earth metal ion, a disulfide compound, and $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ from — at least one kind of compound among the becoming positive-active-material groups The included rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7.

[Claim 9] The rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 which contains at least one kind of metal among the negative-electrode active material groups which a negative-electrode active material becomes from the metal chosen from aluminum, Ag, Sn, Si, In, Ga, and Mg, an alloy, the above-mentioned metal or the above-mentioned alloy, and the alloy of a lithium.

[Claim 10] A negative-electrode active material Carbonaceous ingredients, such as a natural graphite, an artificial graphite, a carbon fiber, a vapor growth carbon fiber, a pitch system carbonaceous ingredient, needle coke, petroleum coke, a polyacrylonitrile system carbon fiber, and carbon black, Or the amorphous carbon ingredient which compounded the cyclic hydrocarbon of five membered-rings or six membered-rings, or a ring type oxygenated organic compound by the pyrolysis, Or the conductive polymer which consists of the poly acene, poly para-phenylene, a poly aniline, and polyacetylene or SnO and GeO_2 , SnSiO_3 , $\text{SnSi}_0.5\text{O}_{1.5}$, $\text{SnSi}_0.7\text{aluminum}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.2}\text{O}_{3.5}$, 14 groups containing $\text{SnSi}_{0.5}\text{aluminum}_{0.3}\text{B}_{0.3}\text{P}_{0.5}\text{O}_{4.15}$, or the oxide of 15 group element, Or an indium oxide or a zincic acid ghost, Or the rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 which contains at least one kind of compound among the negative-electrode active material groups which consist of a silicide containing Li_3FeN_2 or Fe_2Si_3 , FeSi , FeSi_2 , and Mg_2Si .

[Claim 11] An electrolyte is a rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 which is at least one kind of lithium salt among the electrolyte groups which a chemical formula becomes from LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 and LiSbF_6 , and a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium.

[Claim 12] The above-mentioned electrolyte Propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, dimethylformamide, methyl propionate, ethyl propionate, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, dioxolane, diethylether, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, a tetrahydrofuran, The rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11 which dissolved in at least one kind of solvent for nonaqueous electrolyte among the nonaqueous electrolyte groups which consist of 1, 2-diethoxy ethane, chloroethylene carbonate, and KURORU propylene carbonate.

[Claim 13] The rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, or 11 with which the solid electrolyte was held in the above-mentioned electrolyte at at least one kind of macromolecule among the macromolecule groups of ethylene oxide, acrylonitrile, vinylidene fluoride, a methyl methacrylate, and hexafluoropropylene.

[Claim 14] The rechargeable battery according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12 with which the gel electrolytic solution had the above-mentioned electrolyte and the above-mentioned solvent for nonaqueous electrolyte held in the macromolecule of ethylene oxide, acrylonitrile, vinylidene fluoride, a methyl methacrylate, and hexafluoropropylene.

[Claim 15] The group cell characterized by connecting to a serial or juxtaposition two or more rechargeable batteries which consist of the nonaqueous electrolyte, the solid electrolyte, or the gel electrolytic solution containing the positive electrode containing the inorganic system binder which has the chain combination or mesh-like association which inorganic atoms other than carbon connected, and an electrode active material or a negative electrode, and an electrolyte.

[Claim 16] The electric vehicle carrying a group cell according to claim 15.

[Claim 17] The cell of a publication to claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, or 15 A personal computer, a large-sized computer, a notebook sized personal computer, a pen input personal computer, a note type word processor, a cellular phone, a camera, an electric shaver, a cordless telephone, facsimile, video, a video camera, an electronic notebook, a calculator, an electronic notebook with communication facility, a pocket copy machine, a liquid crystal television, Electronic equipment carried in a power tool, a cleaner, a game device, a toy, the walk auxiliary machine for medical care, the wheelchair for medical care, the portable type bed for medical care, an escalator, an elevator, a fork lift truck, the golf cart, the emergency power source, the load conditioner, and the stationary-energy-storage system.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a rechargeable battery especially a lithium secondary battery, and the system that carried it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an energy density higher than a lead accumulator and a nickel cadmium NIUMU cell is obtained, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which makes a lithium secondary battery representation is used for portable electrical machinery and apparatus, such as a video camera, a portable telephone, and a notebook sized personal computer, in recent years. The carbon material in which occlusion is possible is mentioned in a lithium metal and a lithium ion, and, as for the active material used for the negative electrode of a lithium secondary battery, there are transition-metals oxides, such as a cobalt acid lithium and a spinel mold manganic acid lithium, in another side positive active material. These cell active materials are being fixed to the charge collector with the organic system giant-molecule binder. When the binders mainly used are enumerated, there are rubber system binders, such as fluorine system binders, such as Teflon and polyvinylidene fluoride, and ethylene butadiene rubber, (JP,4-249860,A, JP,7-220720,A). These binders are insulators in practice. for this reason -- high -- in order to give conductivity to positive active material [****], carbonaceous electric conduction agents, such as a graphite and carbon black, are added, and the positive electrode is manufactured.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That to which a lithium secondary battery can be equal to use of long duration increasingly with the spread of portable electrical machinery and apparatus is demanded, and a cell with a still bigger cell capacity is desired in recent years. However, in the present lithium secondary battery, since there is not sufficient electrical conductivity for an organic system giant-molecule binder, an electric conduction agent unrelated to increase of cell capacity is needed, and it has been a failure for making the energy density of a cell increase.

[0004] Furthermore, although the needs of a square shape cell are large since the receipt to electronic equipment is easy for a square shape lithium secondary battery, the technical problem on the manufacture for carrying out the laminating of many electrodes is left behind. In order to solve the technical problem, the reduction-ized technique of the electrode laminating number of sheets by thick-film-izing of an electrode binder layer is demanded. However, if an electrode is thick-film-ized using an organic system giant-molecule binder, the amount of the binder used will also increase with the increment in thickness, and the problem on which electrode resistance increases will produce an electrode binder layer. This problem also originates in the insulation of an organic system giant-molecule binder.

[0005] Artificers resulted in invention of a conductive inorganic system binder, as a result of inquiring wholeheartedly that the fault of an organic system giant-molecule binder should be solved. The

purpose of this invention reduces the amount of the electric conduction agents used, such as a graphite and carbon black, and is to offer the rechargeable battery using the inorganic system binder which enables manufacture of an electrode and the group cell using it, and a device system.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The specific resistance using organic system binders, such as polyvinylidene fluoride, of the electrode for lithium secondary batteries is large, and the value is in the range of 1 – 100komegacm. therefore, the case where an organic binder is used when the specific resistance of the inorganic binder of this invention was 100 or less komegacm — low — an electrode [****] can be manufactured. this invention persons are the inorganic system macromolecules which have B, N, aluminum, Si, P, S, Ti, and Se. The electric resistance of the binder which consists of an inorganic system giant molecule which has B-B, Si-Si, S-S, Se-Se, S-Se, B-C, B-N, B-P, B-Si, B-S, aluminum-N, aluminum-C, Si-N, Si-C, P=N, P-S, and S=N association especially is low. It discovered that it might function as a binder for rechargeable batteries. Below, detail of this invention is given. It is defined as an inorganic system macromolecule being a macromolecule located in a line by the covalent bond of other atoms other than carbon in the principal chain frame which exists in the molecule (the edited by Society of Polymer Science, Japan, a macromolecule new-materials handbook, 1988 publication). The element which can form the covalent bond of such an inorganic system atom has B, N, aluminum, Si, P, S, Se, etc. For example, glass, such as silica gel used for a drying agent or a silicate, and phosphate, is well known as an ingredient with which association of Si-O and P-O stood in a row in the shape of a mesh. Since these association is firm, the structure is very stable. However, if an oxygen element exists in the principal chain of an inorganic system macromolecule, since oxygen does not have a nonlocalized electron, the fault in which resistance of an inorganic system macromolecule increases is produced. The specific resistance using organic system binders, such as polyvinylidene fluoride, of the electrode for lithium secondary batteries is large, and the value is in the range of 1 – 100komegacm. therefore, the case where an organic system binder is used when the specific resistance of the inorganic system binder of this invention was 100 or less komegacm — low — an electrode [****] can be manufactured.

[0007] Then, artificers found out using for the binder for cells the ingredient which has the covalent bond which stabilized the nonlocalized electron on the principal chain of an inorganic system giant molecule. As the example, with the ingredient which P=N association connected, the pi electron on P and N atom is stabilized, and the conductivity of a macromolecule increases. For example, there is polyorgano phosphazene which has P-N association, and the low electrical resistance materials of 1mScm^{-1} order exist. it consists of Si-Si-covalent bond which has a conductive electron — low — there is also an inorganic polymer [****]. For example, ORGANO polysilane can be mentioned. This ingredient has the property which constructs a bridge by optical exposure. Using this, ORGANO polysilane is mixed with an electrode active material, and it applies to a charge collector, or mixture is poured in to a mold, after desiccation, by irradiating light to an electrode, Si-Si covalent bond can be made to be newly able to form in the interior of an electrode, and electrode reinforcement can be increased. Polythiazyl has S=N covalent bond and shows the electronic conduction nature by pi electron conjugation structure. Otherwise B-B association Pori Bolan who has, S-S, and S-Se association The polychalcogen and B-C association which it has poly which it has — a bora — a cull van and B-N association Poly BORAZEN and B-P association which it has poly which it has — a bora — HOSUFEN and B-S association poly which it has — a bora — HOSUFEN and aluminum-N association Inorganic system macromolecules, such as the poly alazan which it has, PORIARA Calvin who has aluminum-C association, polysilazane which has Si-N association, Pori Syros Calvin which has Si-C association, poly phosphachian which has P-S association, and poly phosphachian which has P-S association It is available as an inorganic system binder for rechargeable batteries. Or in order to increase the copolymer of an inorganic system macromolecule, and conductivity, the inorganic system macromolecule which doped iodide ion and univalent or divalent transition-metals ion is also usable. The alkyl group or phenyl group combined with the side chain of the inorganic atom of the above-mentioned inorganic system macromolecule has high compatibility with the solvent contained in nonaqueous electrolyte, and the above-mentioned inorganic polymer may be unable to be used for it as it is. In this case, if halogenation processing of the hydrogen of an alkyl group or a phenyl group is carried out and it reduces oleophilic, the dissolution to nonaqueous electrolyte can be

controlled. For example, there is a peralkyl silane which permuted the hydrogen atom of polysilane by the alkyl group. The swelling by the dissolution to the electrolytic solution and the organic solvent is controlled, and what permuted the hydrogen of an alkyl group with the halogen is still more desirable as a binder.

[0008] There are two kinds of approaches in manufacture of the electrode using the inorganic system binder of this invention. A primary method can produce an electrode by dissolving an inorganic system binder in an organic solvent, manufacturing the slurry mixed with the electrode active material, and applying a slurry to up to copper foil or aluminium foil by the doctor blade method, a dipping method, etc. Electrode thickness is 0.5mm in order to avoid omission of an electrode active material, when winding an electrode by the 1 shaft method or the 2 shaft method and manufacturing cylindrical or a square shape cell. The following is desirable. On the other hand, when manufacturing the square shape cell of an electrode laminating method, it becomes possible to use an electrode with a thickness of several mm. Thus, in the organic system macromolecule used conventionally and a similar manufacture process, the fault of low conductivity of an organic macromolecule is conquerable. As an example of the solvent which dissolves or distributes an inorganic system macromolecule, there are non-polar solvents, such as aromatic series organic solvents, such as a xylene and toluene. In order to make the dissolution easy, the approach of heating a slurry can be taken. Or what is necessary is to make small the degree of polymerization of an inorganic system binder, and just to adopt the approach of using the inorganic system binder of low molecular weight. When using the inorganic system binder of low molecular weight, the macromolecule of molecular weight 1000-50,000 is desirable. As the second electrode production approach, the inorganic system binder of this invention is mixed with an electrode active material by dry type, melting of the binder is carried out by heat treatment behind the bottom of pressurization molding at the configuration of arbitration, such as the shape of tabular and a cylinder, and there is a means to make a binder and an electrode active material unify. The electrode of high intensity is obtained by this. Current collection from an electrode can be performed by sticking the mesh of aluminum or copper to an electrode surface by pressure.

[0009] The positive electrode and negative electrode of the shape of a sheet produced by this invention are wound on both sides of the separator which consists of polypropylene or polyethylene between two electrodes. A cell is obturated, after containing this to a cylindrical metal vessel and welding either a positive electrode or a negative electrode to cell **** and a battery can bottom. The process of a square shape lithium secondary battery has two kinds of approaches. The separator which consists a positive electrode and a negative electrode of polypropylene or polyethylene between two electrodes after pressurization molding and cutting is inserted, and they are wound in the shape of an ellipse by the 2 shaft winding method. Or a laminating is carried out through the rectangular separator which carried out pressurization molding, and an electrode group is manufactured. These electrode groups are contained with a square shape cell can, and an electrode terminal is welded to a cell lid or a cell can. After pouring in the electrolytic solution inside a cell furthermore, a square shape lithium secondary battery is completed by welding a can and a lid. In case a solid electrolyte or a gel electrolyte is used, after inserting the solid electrolyte or gel electrolyte processed in the shape of a sheet between a positive electrode and a negative electrode and assembling an electrode group, an electrode group is contained to a cell can, an electrode terminal is welded to a cell lid or a cell can, and a cell is completed.

[0010] Positive active material usable to a lithium secondary battery Stratified compounds, such as a cobalt acid lithium (LiCoO_2) and a nickel acid lithium (LiNiO_2), Or a manganic acid lithium (LiMn_2O_4 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2), Banazin san ghosts, such as a copper-lithium oxide (Li_2CuO_2) or LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , and $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, Or chemical formula $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ (however, they are $\text{M}=\text{Co}$, and Mn , aluminum, Cu , Fe , Mg , B and Ga) nickel site permutation mold nickel acid lithium expressed with $x=0.01-0.3$, Or chemical formula $\text{LiMn}_2-x\text{MxO}_2$ (however, they are $\text{M}=\text{Co}$, and nickel, Fe , Cr , Zn and Ta) $x=0.01-0.1$ or chemical formula $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ LiMn_2O_4 which permuted a part of manganese compound acid lithium expressed with however, $\text{M}=\text{Fe}$, and (Co , nickel, Cu , Zn) or chemical formula Li with alkaline earth metal ion, a disulfide compound, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, etc. are mentioned.

[0011] On the other hand, a lithium and the metal which can be alloyed, for example, aluminum, Sn , Si , In(s) , Ga(s) , and Mg , these alloys, etc. are in a negative-electrode active material. These metals or

alloys can also use a lithium and the alloyed ingredient. Furthermore, a natural graphite, an artificial graphite, a carbon fiber, a vapor growth carbon fiber, a pitch system carbonaceous ingredient, Carbonaceous ingredients, such as needle coke, a polyacrylonitrile system carbon fiber, and carbon black, Or the amorphous carbon ingredient which compounded the cyclic hydrocarbon of five membered-rings or six membered-rings, or a ring type oxygenated organic compound by the pyrolysis, Or the conductive polymer which consists of the poly acene, poly para-phenylene, a poly aniline, and polyacetylene, Or oxide of 14 groups containing SnO, GeO₂, SnSiO₃, SnSi_{0.5}O_{1.5}, SnSi_{0.7}aluminum_{0.1}B_{0.3}P_{0.2}O_{3.5}, SnSi_{0.5}aluminum_{0.3}B_{0.3}P_{0.5}O_{4.15}, etc., or 15 group element or indium oxide, Or the ingredient which compound-ized silicides, such as a zincic acid ghost, Li₃FeN₂ or Fe₂Si₃, FeSi, FeSi₂, and Mg₂Si, or Ag, Sn, aluminum, Pb, Zn, Cd, Au and carbon can be used for a negative-electrode active material. Moreover, this invention can be applied besides the above-mentioned cell active material, and may use a lithium metal sheet for a negative electrode.

[0012] The electrolytes written with LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆ and LiSbF₆, and a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium or those mixture can be used for the usable electrolyte of a lithium secondary battery. [the chemical formula]

[0013] The solution which the nonaqueous electrolyte of a lithium secondary battery made dissolve the above-mentioned lithium salt in the solvent for nonaqueous electrolyte is used. As an example of the solvent for nonaqueous electrolyte, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, a formamide, dimethylformamide, methyl propionate, ethyl propionate, trialkyl phosphate, trimethoxy methane, dioxolane, diethylether, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, a tetrahydrofuran, 1, the organic solvent which consists of one or more kinds of solvents among 2-diethoxy ethane, the derivative which permuted a part of hydrogen of organic solvent intramolecular to the halogen, or the derivative which permuted a part of hydrogen of organic solvent intramolecular to the alkyl group, the alkene radical, the alkyne radical, and the aromatic series radical is mentioned. Moreover, such mixture can also be used.

[0014] When using a solid electrolyte, it is used making the lithium salt described in the top hold to the macromolecule of ethylene oxide, acrylonitrile, vinylidene fluoride, a methyl methacrylate, and hexafluoropropylene.

[0015] When using the gel electrolytic solution, it is used in the macromolecule of ethylene oxide, acrylonitrile, vinylidene fluoride, a methyl methacrylate, and hexafluoropropylene, making the nonaqueous electrolyte listed in the top hold.

[0016] Since the inorganic system binder of this invention can reduce the amount of the electric conduction agent used, it can increase the amount of electrode active materials held per electrode, and, as a result, the capacity consistency of a cell increases it. Furthermore, since conductivity is in an inorganic system binder, an active material becomes with the whole electrode that it is easy to be used uniformly, and thick-film-ization of an electrode is attained. This decreases the rate that the charge collector which is a non-generating electricity element occupies on a cell, and is effective in decreasing electrode laminating number of sheets and making the production process of a laminating type square shape cell it not only to increase cell capacity, but simplify by leaps and bounds. Moreover, after manufacturing the electrode into which the positive electrode or the negative electrode was processed into in the shape of a cylinder, and another side was processed in the shape of [in the air] a cylindrical shape and covering the lateral portion of a cylindrical electrode with a separator, it is possible by inserting a cylindrical electrode in the centrum of a cylindrical electrode to manufacture the rechargeable battery which consisted of 1 set of positive electrodes and a negative electrode. Since this cell can reduce non-generating electricity elements, such as a charge collector and a separator, sharply, it increases cell capacity, and it can simplify a production process. If the rechargeable battery using the inorganic system binder of this invention is used, the group cell of a high energy consistency can be manufactured. The group cell of this invention A personal computer, a large-sized computer, a notebook sized personal computer, a pen input personal computer, a note type word processor, a cellular phone, a camera, an electric shaver, a cordless telephone, facsimile, video, a video camera, an electronic notebook, a calculator, an electronic notebook with communication facility, a pocket copy machine, a liquid crystal television, Functions, such as a power

tool, a cleaner, and a virtual reality By carrying in products, such as the walk auxiliary machine for game device [which it has], toy, electromotive bicycle, and medical care, the wheelchair for medical care, the portable type bed for medical care, an escalator, an elevator, a fork lift truck, a golf cart, an emergency power source, a load conditioner, and a stationary-energy-storage system The long system of a time or the big system of power consumption can be offered.

[0017] The electrode active material with which a cell is filled up can be made to be able to increase, and the capacity of a rechargeable battery can be made to increase by using the inorganic binder of this invention. Moreover, since it is possible to thicken an electrode, high-capacity-izing of a cell and the simplification like a cell assembler are attained.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Below, the contents of this invention are explained to a detail based on an example. However, it writes in addition that this invention can be suitably changed in the range which is not limited at all by the following example and does not change the main point of this invention.

[0019] (Example 1) The example of the cylindrical lithium secondary battery of this invention is described. The positive electrode was produced by the approach described below. LiCoO₂ as positive active material Powder and nine kinds of inorganic system macromolecules shown in Table 1 as a binder were mixed by the weight ratio 95:5, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. Molecular weight of the used inorganic system macromolecule was made into the range of 5000 to 50,000. The positive-electrode slurry was applied to the aluminium foil front face with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. This positive electrode was dried at 180 degrees C for 2 hours, and the positive electrode was produced.

[0020]

[Table 1]

表 1

<p>ポリボラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---B---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ <p>1 a</p>	<p>ポリシラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 b</p>	<p>ポリボラゼン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---B---N---} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_n$ <p>1 c</p>
<p>ポリボラホスフェン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{C H}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{---P---B---P---} \\ \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{B} \quad \text{B H}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 d</p>	<p>ポリボラシラン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---B---S---Si---} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 e</p>	<p>ポリアラザン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{---A---NH---} \\ \\ \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_n$ <p>1 f</p>
<p>ポリシラカルバン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 g</p>	<p>ポリシラザン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---Si---Si---NH---} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 h</p>	<p>ポリホスファゼン</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---N=P---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>1 j</p>

[0021] The negative electrode was produced in the following procedures. Same weight mixture 1b of the inorganic binders 1b and 1e was mixed with the natural-graphite powder of 5 micrometers of mean diameters by the weight ratio 95:5, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. The negative-electrode slurry was applied to the copper foil front face with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. This negative electrode was dried at 180 degrees C for 2 hours, and the positive electrode was produced.

[0022] The electrolytic solution used for this invention is LiPF₆ of one mol/l. to the mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate. The melted nonaqueous electrolyte was prepared.

[0023] A positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte were used, and the cylindrical cell with a height [of 65mm] and a diameter of 18mm shown in drawing 1 was assembled. The positive electrode 2 and the negative electrode 3 are contained by the cell can 5 after having been rolled round by the curled form through the fine porosity film 4 made from polyethylene into which the nonaqueous electrolyte prepared in the top was infiltrated. The positive electrode 2 was connected with the positive-electrode lead 6, and is electrically connected to the cell lid 7. Moreover, a negative electrode 3 is connected with the negative-electrode lead 9, and the negative-electrode lead 8 is welded to the base of the cell can 5. The packing 9 made from polypropylene and the cell lid 7 were put on a part for the upper neck of the cell can 5, and the cell was sealed in total with metal mold. In order to open cell internal pressure, the burst valve 10 made from aluminum foil was attached in the interior of the cell lid 7. With such a configuration, electrochemical energy is taken out from the cell lid 7 and the cell can 5, and the recharge of it has become possible. The cylindrical cell using the inorganic system binders 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, and 1j was distinguished from A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, and J1, respectively.

[0024] (Example 2) The example of the cylindrical lithium secondary battery using the binder which mixed the inorganic system giant molecule of this invention is described. In this example, inorganic system macromolecule 1a, 1b and 1b, 1e and 1a, same weight mixture 1ab (1h, 1e, and 1h), 1be, 1ah, and 1eh were used for the binder. A positive electrode is LiCoO₂ like an example 1. Inorganic system binder 1ab, 1be, 1ah, and 1eh were mixed with powder by the weight ratio 95:5, respectively, and it produced by the same approach as an example 1. The thing of the same specification as an example 1 was used for a negative electrode and the electrolytic solution. Four kinds of positive electrodes, the negative electrode, and nonaqueous electrolyte from which an inorganic system binder differs were used, and the cylindrical cell with a height [of 65mm] and a diameter of 18mm shown in drawing 1 was assembled. The cylindrical cell which used inorganic system binder 1ab, 1be, 1ah, and 1eh for the positive electrode was distinguished from AB2, BE2, AH2, and EH2, respectively.

[0025] (Example 1 of a comparison) Same LiCoO₂ as an example 1 It mixed with natural-graphite powder as powder and an electric conduction agent, polyvinylidene fluoride was mixed by the weight ratio 85:10:5 as a binder, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. Since polyvinylidene fluoride was insulation, in order to give conductivity to a positive electrode, the natural graphite of a right conductor needed to be used, and the amount presentation of LiCoO duplexs in an electrode became small compared with the example 1. The positive electrode was produced using this slurry. Also in production of a negative electrode, polyvinylidene fluoride was mixed with the same natural-graphite powder as an example 1 by the weight ratio 90:10, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added to the pan, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. The negative electrode was produced using this slurry. The electrolytic solution used for this invention is the same specification as an example 1. The cylindrical cell 1 of the same configuration as an example 1 was assembled using the positive electrode which used polyvinylidene fluoride for the binder, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte. Let the cell produced in the example 1 of a comparison be a delimiter X1.

[0026] About 14 kinds of cells A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, J1, AB2, BE2, AH2, EH2, and X1 produced as mentioned above discharge current after carrying out constant current-constant-potential charge on temperature [of 25 degrees C], charge electrical-potential-difference 4.2V, and charging current 0.5A, and conditions of charging-time 5 hours 0.2A conditions -- an electrical potential difference -- 2.8V up to -- the cell was made to discharge until it fell Similarly, the cycle of charge and discharge was repeated and life test of a cell was carried out. The discharge capacity and

the capacity retention [(discharge capacity of a 100 cycle eye) / (discharge capacity of 10 cycle eye) x100] of each cell in 10 cycle eye and a 100 cycle eye were displayed on Table 2.

[0027]

[Table 2]

表 2

電池	10サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 容量保持率 (%)
A 1	1400	1370	98
B 1	1400	1375	98
C 1	1400	1345	96
D 1	1400	1360	97
E 1	1400	1370	98
F 1	1400	1355	97
G 1	1350	1300	96
H 1	1400	1370	98
J 1	1400	1340	96
AB 2	1400	1380	99
BE 2	1400	1380	99
AH 2	1400	1375	98
EH 2	1400	1370	98
X 1	1300	1260	97

[0028] In the time of 10 cycles, discharge capacity became large compared with the cell X1 by which polyvinylidene fluoride was used for the cells A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, J1, AB2, BE2, AH2, and EH2 using the inorganic system binder of this invention so that clearly from Table 2. The discharge capacity of each cell is <DP N=0008> LiCoO₂ with which each cell was filled up. And since it was in agreement with the weight ratio of a natural graphite, by using an inorganic binder showed that made the electrode active material with which a cell can be filled up increase, and cell capacity increased as a result. When the discharge capacity and the capacity retention of each cell at the time of 100 cycles were compared, even if it used the inorganic binder of this invention, the capacity maintenance factor excellent in the cells AB2, BE2, AH2, and EH2 which an electrode active material did not deteriorate and used two kinds of inorganic system binders especially was shown. Increase of cell capacity was attained by using the inorganic system binder of this invention from the above result.

[0029] (Example 3) The example about the square shape lithium secondary battery of this invention is explained. LiCoO₂ as positive active material 13 kinds of inorganic system macromolecules 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, and 1j, 1ab, 1be, 1ah, and 1eh were mixed with powder by the weight ratio 95:5 as a binder, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. The positive-electrode slurry was applied to the front face of the positive-electrode charge collector which consists of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. After 2-hour desiccation and a positive-active-material spreading side were cut for this positive electrode in height of 40mm, and width of face of 30mm at 180 degrees C, and the positive electrode was produced. 0.6mm and electrode number of sheets made electrode thickness 12 sheets.

[0030] The negative electrode was produced in the following procedures. Inorganic system binder 1be used in the example 1 was mixed with the natural-graphite powder of 5 micrometers of mean diameters by the weight ratio 95:5, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and

the negative-electrode slurry was prepared. The negative-electrode slurry was applied to the front face of the negative-electrode charge collector which consists of copper foil with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. After 2-hour desiccation and a negative-electrode active material spreading side were cut for this negative electrode in height of 40mm, and width of face of 30mm at 180 degrees C, and the negative electrode was produced. 0.5mm and electrode number of sheets made electrode thickness 13 sheets. The electrolytic solution used for this invention is LiBF₄ of one mol/l. to the mixed solvent of ethylene carbonate and dimethyl carbonate. The melted nonaqueous electrolyte was prepared.

[0031] The square shape cell with height of 45mm, a width of face [of 32mm], and a depth of 15mm was produced combining 13 kinds of positive electrodes, the negative electrode, and nonaqueous electrolyte which were produced in the top. Drawing 2 is the sectional view of the produced square shape lithium secondary battery. In order to avoid contact to a negative electrode at the time of an electrode laminating, the positive electrode 2 was inserted in the separator 4 made from polyethylene processed in the shape of an envelope. The electrode group which carried out the laminating of the negative electrode 3 to this by turns was inserted in the cell can 5. The positive electrode 2 was connected with the positive-electrode lead 6, and was connected to the positive-electrode external terminal 11 from the base of the cell lid 7. Moreover, the negative electrode 3 was connected with the negative-electrode lead 9, and was connected to the negative-electrode external terminal 12 from the base of the cell lid 7. After welding a cell lid and a cell can, it carried out vacuum pouring in of the nonaqueous electrolyte from the pouring-in opening 8 of the cell lid 7, and the pouring-in opening 8 was sealed. In order to open cell internal pressure, the burst valve 10 made from aluminum foil was attached in the cell lid 7. With such a configuration, electrochemical energy is taken out from the positive-electrode external terminal 11 and the negative-electrode external terminal 12, and the recharge of it has become possible. The cell produced in the example 3 is set to delimiter A3, B3, C3, D3, E3 and F3, G3, and H3, J3, AB3, BE3, AH3 and EH3.

[0032] (Example 2 of a comparison) Same LiCoO₂ as the example 1 of a comparison It mixed with natural-graphite powder as powder and an electric conduction agent, polyvinylidene fluoride was mixed by the weight ratio 85:10:5 as a binder, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. The positive electrode was produced by the same approach as an example 1 using this slurry. The natural-graphite powder and polyvinylidene fluoride as an example 1 of production of a negative electrode also with the same case were mixed by the weight ratio 90:10, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added to the pan, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. The negative electrode was produced by the same approach as an example 1 using this slurry. 0.6mm and electrode number of sheets made thickness of a positive electrode 12 sheets. 0.5mm and electrode number of sheets made thickness of a negative electrode 13 sheets. The electrolytic solution used for this invention is the same specification as an example 1. The square shape cell of the same configuration as an example 3 was assembled using the positive electrode which used polyvinylidene fluoride for the binder, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte. Let the cell produced in the example 2 of a comparison be a delimiter X2.

[0033] Moreover, the cell X3 which changed the thickness of an electrode into one third was also produced, without changing the electrode presentation of a cell X2. The thickness and the number of sheets of a positive electrode could be 0.2mm and 36 sheets, respectively. The thickness and the number of sheets of a negative electrode could be 0.17mm and 37 sheets, respectively.

[0034] About 14 kinds of cell A3 produced as mentioned above, B3, C3, D3, E3 and F3, G3, and H3, J3, AB3, BE3, AH3, EH3, X2 and X3 The cell was made to discharge on condition that discharge current 0.5A, after carrying out constant current-constant-potential charge on temperature [of 25 degrees C], charge electrical-potential-difference 4.2V, and charging current 0.5A, and the conditions of charging-time 6 hours until an electrical potential difference fell to 2.8V. Similarly, the cycle of charge and discharge was repeated and life test of a cell was carried out. The discharge capacity and the capacity retention [(discharge capacity of a 100 cycle eye) / (discharge capacity of 10 cycle eye) x100] of each cell in 10 cycle eye and a 100 cycle eye were displayed on Table 3.

[0035]

[Table 3]

表 3

電池	10サイクル目 放電容量 (Ah)	100サイクル目 放電容量 (Ah)	容量 保持率 (%)
A 3	1 8 0 0	1 7 6 5	9 8
B 3	1 8 0 0	1 7 4 5	9 7
C 3	1 8 0 0	1 7 6 0	9 8
D 3	1 8 0 0	1 7 7 0	9 8
E 3	1 8 0 0	1 7 6 5	9 8
F 3	1 8 0 0	1 7 4 0	9 7
G 3	1 7 5 0	1 6 8 0	9 6
H 3	1 8 0 0	1 7 7 0	9 8
J 3	1 8 0 0	1 7 7 0	9 6
A B 3	1 8 0 0	1 7 4 5	9 7
B E 3	1 8 0 0	1 7 7 0	9 8
A H 3	1 8 0 0	1 7 6 5	9 8
E H 3	1 8 0 0	1 7 6 5	9 7
X 2	1 6 0 0	1 3 2 0	8 3
X 3	1 7 8 0	1 7 4 5	9 8

[0036] In the time of 10 cycles, cell A3 using the inorganic system binder of this invention, B3, C3, D3, E3 and F3, G3, and H3, J3, AB3, BE3, AH3 and EH3 had a discharge capacity higher than the cell X2 which used polyvinylidene fluoride, and especially, it is after 100 cycle progress and the difference became remarkable so that clearly from Table 3. Moreover, by the cell X3, the almost same discharge capacity as 13 kinds of cells of this invention was obtained. However, the electrode number of sheets of X3 became 3 times as compared with the cell of this invention, in order to carry out the laminating of the electrode, about 3 times as many time amount as this was required, and the fault to which production time becomes long was accepted. While decreasing electrode number of sheets and shortening production time by using the inorganic system binder of this invention, it turned out that cell capacity also increases. When the capacity retention of each cell at the time of 100 cycles was compared, even if it used the inorganic system binder of this invention, the capacity maintenance factor excellent in the cells AB2, BE2, AH2, and EH2 which an electrode active material did not deteriorate and used two kinds of inorganic system binders especially was shown.

[0037] (Example 4) As an example of this invention, the cylindrical lithium secondary battery which consists of the positive electrode and negative electrode of a lot was shown in drawing 3. The positive electrode was produced by the approach described below. Inorganic system binder 1be was mixed with LiCoO₂ powder as positive active material by the weight ratio 90:10, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. It ground at 100 degrees C for 3 hours, the cutter mixer ground this slurry after desiccation in atmospheric air, and detailed powder was produced. metal mold -- using -- this positive electrode -- a mixture -- pressurization molding of the powder was carried out and the outside diameter of 5.5mm and the positive electrode of a cylindrical shape with a height of 38mm were produced. In the core of a positive electrode, it is 0.3mm in width of face of 3.5mm, die length of 45mm, and thickness as a charge collector. The aluminum plate was embedded, one edge was exposed from the positive electrode, and it used as positive-electrode lead 6. The electrode which heat-treated this at 180 degrees C was used for the positive electrode 2. The separator 4 made from polyethylene was twisted around the positive-electrode lateral surface, and from the outside, the separator was welded in the shape of a spot, and it fixed.

[0038] The negative electrode was produced in the following procedures. Inorganic system binder 1be was mixed with the natural-graphite powder of 5 micrometers of mean diameters by the weight ratio 90:10, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. It ground at 100 degrees C for 3 hours, the cutter mixer ground this slurry after desiccation in atmospheric air, and detailed powder was produced. metal mold -- using -- this negative electrode -- a mixture -- pressurization molding of the powder was carried out and the negative electrode 3 of a tube form with the outside diameter of 9mm, a thickness [of 1.7mm], and a height of 38mm was produced. The electrode which heat-treated this at 180 degrees C was used for the negative electrode 3. A copper mesh was twisted around the lateral surface of a negative electrode 3 as a negative-electrode charge collector 13.

[0039] The negative electrode 3 produced in the top was welded after insertion, the negative-electrode charge collector 13 was welded to the cell can 5 on the base of the cell can 5, and in order to insulate the weld zone and positive electrode 2, the electric insulating plate 14 made from disc-like polypropylene was put on the centrum of a negative electrode 3. a separator -- a volume -- the price -- ***** 2 was inserted in a part for the centrum of a negative electrode 3. The positive-electrode lead 6 was connected to the base of the cell lid 5. Next, after pouring in to the cell the nonaqueous electrolyte of the same presentation used in the example 1 and making it sink in to an electrode group, the cell was sealed for the cell can 5 and the cell lid 7 in total. Let the cell produced in the example 3 be a delimiter BE4.

[0040] (Example 3 of a comparison) Same LiCoO₂ as an example 4 It mixed with natural-graphite powder as powder and an electric conduction agent, polyvinylidene fluoride was mixed by the weight ratio 85:10:5 as a binder, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. The cylindrical positive electrode was produced by the same approach as an example 4 using this slurry. Also in production of a negative electrode, polyvinylidene fluoride was mixed with the same natural-graphite powder as an example 1 by the weight ratio 90:10, the 1-methyl-2-pyrrolidone was added to the pan, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. The bell shape negative electrode was produced by the same approach as an example 4 using this slurry. The electrolytic solution used for this invention is the same specification as an example 4. The cylindrical cell of the same configuration as an example 4 was assembled using the positive electrode which used polyvinylidene fluoride for the binder, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte. Let the cell produced in the example 3 of a comparison be a delimiter X4.

[0041] The cell was made to discharge on condition that discharge current 0.02A about two kinds of cells BE4 and X4 produced in the example 4 and the example 3 of a comparison, after carrying out constant current-constant-potential charge on temperature [of 25 degrees C], charge electrical-potential-difference 4.2V, and charging current 0.05A, and the conditions of charging-time 6 hours until an electrical potential difference fell to 2.8V. Similarly, the cycle of charge and discharge was repeated and life test of a cell was carried out. In the time of 10 cycles, the discharge capacity of 1 cycle eye of the cell BE4 using the inorganic system binder of this invention and the cell X3 using polyvinylidene fluoride is 270Ah(s) and 20Ah, respectively, and it fell to 265Ah(s) and 5Ah by the 100 cycle eye. When capacity retention was compared, by the cell of this invention, it became 25% by the cell of the example 3 of a comparison 98%. When the inorganic system binder of this invention was used, even if it enlarged electrode thickness, since the positive electrode and negative electrode which added the inorganic system binder had low electric resistance, they were found by that can carry out the charge and discharge of the active material of the whole electrode, and a cell is high-capacity-ized as a result. On the other hand, the discharge capacity of the cell X3 which used insulating polyvinylidene fluoride for the binder is 1/10 or less [of a cell BE3], and the comparison in the time of 100 cycles also became 1/50 of the discharge capacity of a cell BE3. By using the inorganic system binder of this invention from the above result, thick-film-ization of an electrode was attained and high-capacity-izing and reinforcement of a cell became possible.

[0042] (Example 5) It produced eight ***** at a time the cell of the same specification as the cell BE3 manufactured in the example 3. The cell pack 15 in which it connected with 4 serial -2 juxtaposition, and eight cells of the same specification were shown in drawing 4 was assembled. Outside a cell pack, a dimension is 58mm in height of 34mm, width of face of 140mm, and depth. A

control panel 17 controls the charge and discharge current of each cell 16, and connects it to a device or a battery charger using the positive-electrode external terminal 18, the negative-electrode external terminal 19, and the common terminal 20. The cell packs 15 using eight cells BE3 of this invention were average discharge 14.4V, capacity 3.6Ah, 52 Whs of spark discharge energies, and energy-density 188 Wh/l.

[0043] It produced eight ***** at a time the cell of the same specification as the cell X3 manufactured in the example 2 of a comparison. The cell pack in which it connected with 4 serial -2 juxtaposition, and eight cells of the same specification were shown in drawing 4 was assembled. The cell packs which consisted of cells X3 which used polyvinylidene fluoride for the binder were average discharge 14.4V, capacity 3.2Ah, 46 Whs of spark discharge energies, and energy-density 167 Wh/l. The energy density of a group cell also increased by using the rechargeable battery of this invention. [0044] Drawing 5 is an example which carried the group cell pack of this invention to the notebook sized personal computer.

[0045] 21 is the keyboard section and 22 is the liquid crystal display section. By using the inorganic binder of this invention, the energy density of the cell pack which consists of lithium secondary batteries can be made to increase, and the available time of electronic equipment can be extended about 10% as compared with the case where the cell of the conventional method of the example 2 of a comparison is used.

[0046] (Example 6) The example of the large-sized lithium secondary battery of this invention is explained. The positive electrode was produced by the approach described below. LiCoO_2 as positive active material 13 kinds of inorganic system macromolecule 1be(s) were mixed with powder by the weight ratio 95:5 as a binder, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the positive-electrode slurry was prepared. The positive-electrode slurry was applied to the front face of the positive-electrode charge collector which consists of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. After 2-hour desiccation and a positive-active-material spreading side were cut for this positive electrode in height of 100mm, and width of face of 150mm at 180 degrees C, and the positive electrode was produced. Electrode thickness is 0.6mm. It carried out.

[0047] The negative electrode was produced in the following procedures. Inorganic system binder 1be used in the example 1 was mixed with the natural-graphite powder of 5 micrometers of mean diameters by the weight ratio 95:5, the xylene was added as an organic solvent, it fully kneaded, and the negative-electrode slurry was prepared. The negative-electrode slurry was applied to the front face of the negative-electrode charge collector which consists of copper foil with a thickness of 20 micrometers with the doctor blade method. After 2-hour desiccation and a negative-electrode active material spreading side were cut for this negative electrode in height of 100mm, and width of face of 150mm at 180 degrees C, and the negative electrode was produced. Electrode thickness was set to 0.5mm.

[0048] The electrolytic solution used for this invention is LiBF_4 of one mol/l. to the mixed solvent of ethylene carbonate and dimethyl carbonate. The melted nonaqueous electrolyte was prepared.

[0049] Eight square shape lithium secondary batteries with height of 116mm, a width of face [of 160mm], and a depth of 45mm were produced combining the positive electrode, the negative electrode, and nonaqueous electrolyte which were produced in the top. The total capacity of a cell is 56Ah(s), average operating potential 3.6V, and 200 Whs of spark discharge energies. A cell internal structure is as having been shown in drawing 2. In order to avoid contact to a negative electrode at the time of an electrode laminating, the positive electrode 2 was inserted in the separator 4 made from polyethylene processed in the shape of an envelope. The electrode group which carried out the laminating of the negative electrode 3 to this by turns was inserted in the cell can 5. The positive electrode 2 was connected with the positive-electrode lead 6, and was electrically connected to the positive-electrode external terminal 11 from the base of the cell lid 6. Moreover, the negative electrode 2 was connected with the negative-electrode lead 9, and connected the negative-electrode lead 8 to the negative-electrode external terminal 12 electrically from the base of the cell lid 6. After welding the cell lid 7 and the cell can 5, it carried out vacuum pouring in of the nonaqueous electrolyte from the pouring-in opening 8 of the cell lid 7, and the pouring-in opening 8 was sealed. In order to open cell internal pressure, the burst valve 10 made from aluminum foil was attached in the

interior of the cell lid 7. With such a configuration, electrochemical energy is taken out from the positive-electrode external terminal 11 and the negative-electrode external terminal 12, and the recharge of it has become possible. Let the cell produced in the example 6 be a delimiter BE6. [0050] 1.6kWh which carried out the series connection of the eight cells BE6 manufactured in the example 6 The group cell was manufactured and the group battery module 23 which consists of the 20 group cells was carried to the electric vehicle 24. The configuration of an electric vehicle was shown in drawing 6. The vent hole 25 was formed in the front face of an electric vehicle so that the open air might usually flow into a bonnet empty vehicle object at the time of transit. The group battery module 23 was installed in the interior of the bonnet of an electric vehicle. When a user operates a control device 26, a converter 27 is operated and the output from the group battery module 25 can be fluctuated. The motor 28 and the wheel 29 were made to drive and it was made to run an electric vehicle using the power supplied from a converter 27.

[0051] (Example 4 of a comparison) For the comparison, the cell ingredient of the example 2 of a comparison was used, and the square shape lithium secondary battery X6 of the same dimension as drawing 6 was produced. The capacity of this cell was set to 180 Whs. The group battery module 23 which consists of a group cell which carried out 8 series connections of the eight cells X6 was carried in the electric vehicle.

[0052] When it was made to run the electric vehicle of an example 6 and the example 4 of a comparison, the 1 charge maximum mileage of the electric vehicle of an example 6 increased about 10% compared with the example 4 of a comparison.

[0053] (Example 7) Drawing 7 is an example of the wheelchair 31 for medical care which carried the power source 30 which consists of a module of the group cell manufactured in the example 6, or 2-5 group cells. In the wheelchair 31 for medical care, after the user has got on, a controller 32 is operated, to it, the mechanical component with which the back board sheet 33 and the foothold sheet 34 were equipped is operated, and an include angle can be adjusted to it. Using this function, when a user gets on and off, the foothold sheet 34 is toppled downward, and when a user rests, the back board sheet 33 and the foothold sheet 34 are leveled. Moreover, since there is a wheel 29 for migration in the wheelchair 31 for medical care, a user is able to operate a controller 32 and to move to the purpose location. As compared with the case where the lithium secondary battery of the example 4 of a comparison is used for the wheelchair 31 for medical care of this example, the available time of 1 charge became long about 10% on the same service condition.

[0054]

[Effect of the Invention] The group cell system of this invention only not only in the notebook sized personal computer of examples 5, 6, and 7, an electric vehicle, and the wheelchair for medical care The electronic equipment of a power-saving mold, for example, a personal computer, a large-sized computer, A notebook sized personal computer, a pen input personal computer, a note type word processor, a pocket copy machine, a liquid crystal television, Or large power and a mass power source A game device with the function of the device system to need, for example, a large-sized computer, a power tool, a cleaner, and a virtual reality etc., a toy electromotive bicycle, the walk auxiliary machine for medical care, the portable type bed for medical care, an escalator, an elevator, a fork lift truck, a golf cart, The effectiveness possible carrying in products, such as an emergency power source, a load conditioner, and a stationary-energy-storage system, and same as the example stated on these specifications is acquired.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

- 2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The explanatory view inside the cylindrical lithium secondary battery of this invention.

[Drawing 2] The explanatory view inside the square shape lithium secondary battery of this invention.

[Drawing 3] The explanatory view inside the cylindrical lithium secondary battery of this invention.

[Drawing 4] The explanatory view inside the group cell which consists of a square shape lithium secondary battery of this invention.

[Drawing 5] The explanatory view of an example of a notebook sized personal computer which carried the group cell of this invention.

[Drawing 6] The explanatory view of an example of an electric vehicle which carried the group cell of this invention.

[Drawing 7] The explanatory view of an example of the wheelchair for medical care which carried the group cell of this invention.

[Description of Notations]

2 [-- A cell can, 6 / -- A positive-electrode lead, 7 / -- A cell lid, 8 / -- A negative-electrode lead, 9 / -- Packing, 10 / -- A burst valve, 11 / -- A positive-electrode external terminal, 12 / -- Negative-electrode external terminal.] -- A positive electrode, 3 -- A negative electrode, 4 -- A separator, 5

[Translation done.]

* NOTICES *

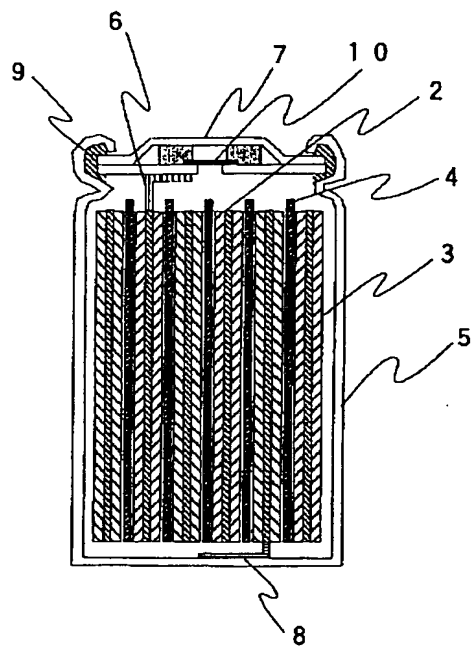
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

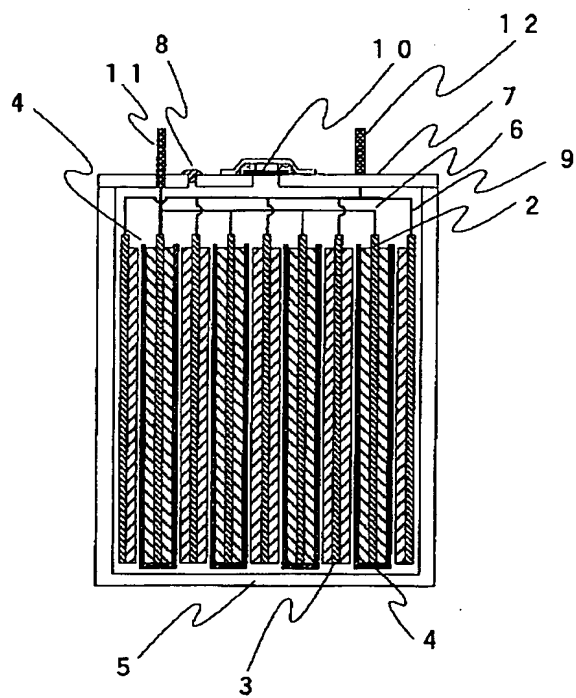
[Drawing 1]

図 1



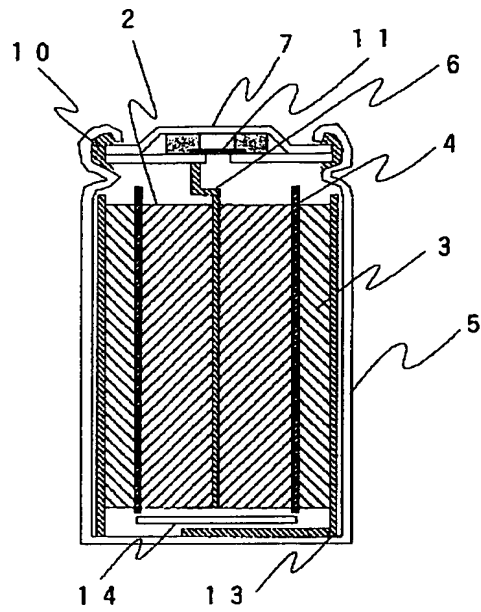
[Drawing 2]

図 2



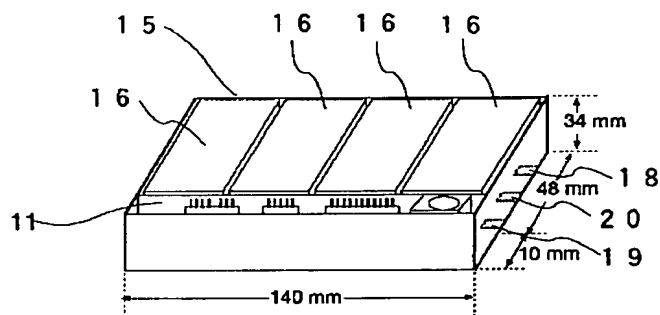
[Drawing 3]

図 3



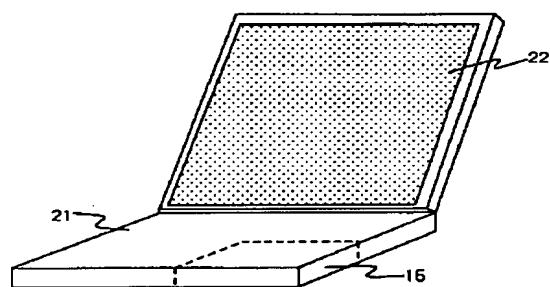
[Drawing 4]

図 4

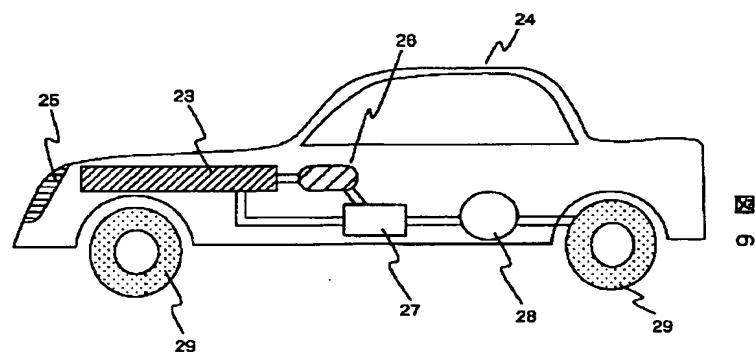


[Drawing 5]

図 5

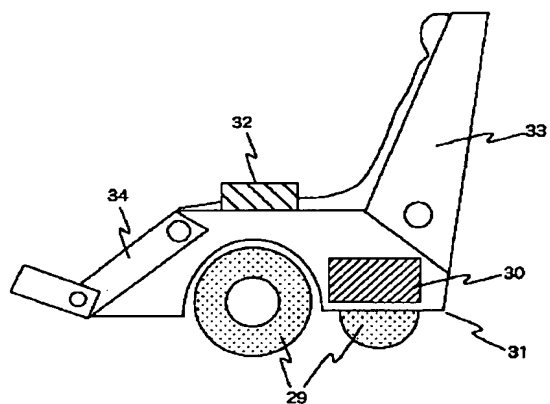


[Drawing 6]



[Drawing 7]

図 7



[Translation done.]